



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: 196 13 554.0  
②2 Anmeldetag: 4. 4. 96  
④3 Offenlegungstag: 6. 11. 97

DE 196 13 554 A 1

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Knöfel, Helmut, Dr., 51519 Odentahl, DE; Brockelt,  
Michael, 51379 Leverkusen, DE

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

⑤4 Verfahren zur Herstellung mit integrierter Fraktionierung und Reinigung von aromatischen Polyamingemischen und deren Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mit integrierter Fraktionierung und Reinigung von aromatischen Polyamingemischen und deren Verwendung.

DE 196 13 554 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mit integrierter Fraktionierung und Reinigung von aromatischen Polyamingemischen und deren Verwendung.

Die Herstellung von aromatischen Polyaminen und Polyamingemischen, insbesondere der Diphenylmethanreihe, wird in zahlreichen Patentmeldungen und Patenten beschrieben, ebenso die Verwendung dieser Produkte. Herausragende Bedeutung kommt dabei der Verwendung dieser Produkte als Rohstoffe für die Herstellung von Isocyanaten zu, in der Regel durch Umsetzung der Polyamingemische mit Phosgen nach den allgemein üblichen und bekannten Methoden.

Die dabei resultierenden Isocyanate bzw. Isocyanatgemische fallen in vielen Fällen aber nicht in der Form und Zusammensetzung an, wie sie auf der Isocyanatstufe bevorzugt weiterverwendet werden, sondern müssen zuvor durch teilweise aufwendige Aufarbeitungs- und Trennverfahren in die verwendungsgerechte Form übergeführt werden. Geeignete Polyaminvorstufen, die weniger aufwendig in die Isocyanatverwendungsformen gebracht werden können, sind in vielen Fällen verfahrenstechnisch schwierig oder gar nicht oder wirtschaftlich unattraktiv herzustellen.

Beispielhaft ist die Gewinnung des für die Herstellung hochwertiger Polyurethanwerkstoffe wichtigen 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethans, dessen Aminvorstufe in der Regel aus Anilin und Formaldehyd nur gemeinsam mit Isomeren, insbesondere dem 2,4'-Isomeren, und höherfunktionellen Polyaminen gewonnen werden kann. Diese Bestandteile sind zwar die Grundlage für ebenfalls begehrte Isocyanate, doch ist die Auftrennung der Rohisocyanate in die für die Weiterverwendung geeigneten Isocyanate bzw. Isocyanatgemische nicht einfach.

In der Regel werden zunächst ein Teil der Zweikernverbindungen von dem Rest abgetrennt. Anschließend wird aus der Zweikernfraktion in einem viele Trennstufen erfordernden zweiten Destillationsschritt das 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan von den anderen Isomeren befreit.

Auch das 2,4'-Isomere in angereicherter Form hat in neuerer Zeit zunehmende Bedeutung als Polyurethanrohstoff erlangt und kann nur mit beträchtlichem destillativen Aufwand gegenüber dem 4,4'-Isomeren angereichert und von dem gegebenenfalls vorhandenen 2,2'-Isomeren befreit werden.

Isomerentrennverfahren oder Anreicherungsverfahren innerhalb der Fraktion der höherkernigen Homologen bzw. der höherfunktionellen Bestandteile der Amine wie auch der Isocyanate der Diphenylmethanreihe sind praktisch nicht bekannt.

Zunehmendes Interesse findet auch das 4,4'-Diamino-diphenylmethan als Rohstoff für das Di-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, die kernhydrierte Form des 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethans, wobei die Bereitstellung geeigneter aromatischer Polyamingemische für die Hydrierstufe mit einem möglichst hohen Gehalt an 4,4'-Diamino-diphenylmethan bei gleichzeitig einem möglichst geringen Anteil an 2,4'-Diamino-diphenylmethan sehr aufwendig ist.

Es ist bekannt, daß Amine durch partielle Überführung in ihre Salze in bestimmten Fällen getrennt werden können, wobei u. a. die unterschiedlichen Basenstärken genutzt werden. Dabei handelt es sich in der Regel um Monoamine mit stark unterschiedlichen Basenstärken.

Auch für aromatische Polyamingemische, insbesondere der Diphenylmethanreihe, sind solche Disproportionierungseffekte in zweiphasigen Systemen bereits beschrieben (DE-A 22 38 379, DE-A 25 28 694).

Die Effekte sind infolge der in einem solchen Gemisch vorhandenen zahlreichen Komponenten, deren Aminogruppen sich vom Typ her — praktisch alle sind Arylaminogruppen — kaum unterscheiden, nicht besonders groß und ausgeprägt um für eine direkte Nutzung mit einfachen Mitteln interessant zu sein.

Aufgabe war es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, Polyamingemische in reinerer, neuartiger Zusammensetzung wirtschaftlich und produktschonend gezielt herzustellen.

Diese Aufgabe konnte durch das erfindungsgemäße Verfahren, welches aufgrund der erfindungsgemäßen Ausführung in Kombination mit der Herstellung überraschend hohe Trennleistung bei der Fraktionierung von aromatischen Polyamingemischen erzielt, und dabei in der Wirkung weit über die bekannten Effekte des Standes der Technik hinausgeht, gelöst werden.

Bei der erfindungsgemäßen in das Herstellungsverfahren integrierten Fraktionierung von aromatischen Polyamingemischen werden im Aufarbeitungsteil des Verfahrens Verfahrensprodukte isoliert und gewonnen, deren Zusammensetzung verschieden ist von der Zusammensetzung der im Reaktionsteil des Verfahrens gebildeten primären Reaktionsprodukte.

Bei diesen abgeleiteten Polyamingemischen kann es sich um solche handeln, die auf bekannten Synthesewegen nur sehr aufwendig zugänglich sind. Dabei kann es sich auch um Polyamingemische handeln, die für eine vereinfachte Herstellung der Isocyanate besser geeignet sind, als die bekannten und technisch gut herzustellenden Polyamingemische, indem sie z. B. auf der Isocyanatstufe schwierig durchzuführende Isomerentrennungen auf der Aminstufe vorwegnehmen. Solche Gemische können auch völlig neuartige, weil nach dem Stand der Technik nicht darstellbare Polyamingemische sein, die zu völlig neuartigen Isocyanaten führen.

Ebenso kann das erfindungsgemäße Verfahren dazu genutzt werden synthesebedingte und im Endprodukt unerwünschte Neben- und Zwischenprodukte, mitzufractionieren und in einer Produktfraktion ab- und in einer anderen entsprechend anzureichern, gegebenenfalls in einer eigenen Fraktion auszuschleusen.

Es handelt sich bei der vorliegenden Erfindung um ein breit anwendbares Verfahren, mit welchem die Aufgabe der Herstellung, Fraktionierung und Reinigung von aromatischen Di- und Polyamingemischen gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung mit integrierter Fraktionierung und/oder Reinigung von aromatischen Polyamingemischen durch Umsetzung von Ausgangsarylamin oder Ausgangsarylamin-gemischen mit Carbonylverbindungen, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart von sauren Katalysatoren und

in Gegenwart von Wasser zumindest im letzten Teil der Umlagerungsreaktion und gegebenenfalls unter Vorschaltung einer separaten "Aminalstufe" zur Bildung von N,N'-disubstituierten Kondensationsprodukten in Abwesenheit saurer Katalysatoren und gegebenenfalls in Gegenwart von hydrophobem Lösungsmittel in einer oder mehreren Stufen des Reaktionsgeschehens, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

5

- a) das ausreagierte Reaktionsgemisch (01),
- b) gegebenenfalls nach Zugabe von Ausgangsarylammin und/oder Wasser und/oder einer starken Säure in Form ihrer Ammoniumsalze von Ausgangsarylammin und gegebenenfalls Polyamin, die vorzugsweise in der Form der recyclisierten wäßrigen Phase (13) und/oder (14) und/oder (15) eingesetzt wird, und
- c) gegebenenfalls nach Zugabe von hydrophobem Lösungsmittel, welches Ausgangsarylammin und/oder Polyamine enthalten kann,
- d) zumindest teilweise zunächst in einer ein- oder vorzugsweise mehrstufig arbeitenden Extraktionsstufe (C-3) einer organischen Phase (02), enthaltend hydrophobes Lösungsmittel, gegebenenfalls Ausgangsarylammin und gegebenenfalls Polyamin, entgegengeführt, die mengenmäßig so bemessen und in ihrer Zusammensetzung so eingestellt ist, daß das der Verfahrensstufe (C-3) zugeführte Polyamin in einem weiten Bereich auf die resultierende organische Phase (03) und die resultierende wäßrige Phase (04) in kontrollierter Weise mengenmäßig verteilt und die unterschiedliche Zusammensetzung der dabei resultierenden Polyaminfraktionen eingestellt wird und die resultierende organische Phase (03)
- e) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine erste vorgeschaltete Extraktionsstufe (C-2),
- f) gegebenenfalls nach Abtrennung einer der weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) zugeführten Teilmenge (20),
- g) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine erste vorgeschaltete Extraktionsstufe (C-2) und Abtrennung der einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) zugeführten Teilmenge (20) vor und/oder nach Durchlaufen der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2),
- h) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine erste aus den beiden Teilstufen (C-21) und (C-22) bestehende insgesamt mindestens zweistufig wirkende Extraktionsstufe (C-2) unter Abtrennung der einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) zugeführten Teilmenge (20) vor und/oder nach Durchlaufen der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe,
- i) über eine Wasch- und/oder Neutralisationsstufe in einer vorzugsweise mehrstufig arbeitenden Destillationsstufe (D-3), (D-4) in eine erste Destillatfraktion (05), enthaltend hydrophobes Lösungsmittel und gegebenenfalls Ausgangsarylammin, eine zweite Destillatfraktion (06), enthaltend Ausgangsarylammin und gegebenenfalls hydrophobes Lösungsmittel, und in einen Destillationsrückstand (07), bestehend im wesentlichen aus einer ersten Polyaminfraktion, auftrennt und die die Extraktionsstufe (C-3) verlassende wäßrige Phase (04),
- k) gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser und/oder Ausgangsarylammin,
- l) in eine mehrstufig arbeitende Extraktionsstufe (C-4) leitet, in welcher nach dem Prinzip der Gegenstromextraktion die Extraktion des Polyamins aus der zugeführten wäßrigen Phase mittels einer organischen Phase (08) erfolgt enthaltend hydrophobes Lösungsmittel, Ausgangsarylammin und gegebenenfalls geringe Mengen an Polyamin, und die resultierende polyaminhaltige organische Phase (09) zumindest teilweise über eine Wasch- und/oder Neutralisationsstufe (D-2) in einer gegebenenfalls mehrstufig arbeitenden Destillationsstufe (D) in zumindest eine Destillatfraktion (10) enthaltend hydrophobes Lösungsmittel und Ausgangsarylammin, und in einen Destillationsrückstand (12), bestehend im wesentlichen aus einer zweiten Polyaminfraktion, auftrennt und die resultierende, weitgehend von Polyamin befreite wäßrige Phase (13),
- m) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine Wasserverdampfungsstufe (C-6) unter destillativem Entzug von Wasser und/oder
- n) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine nachgeschaltete Extraktionsstufe (C-5) unter Entzug von Amin und Erhöhung des Protonierungsgrades,
- o) wiederverwendet, indem man den Mengenstrom (13) und/oder die gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15) zumindest teilweise als Katalysatorlösung in das Reaktionsgeschehen zurückführt und einen gegebenenfalls nicht zurückgeführten Rest dem ausreagierten Reaktionsgemisch gemäß b) und/oder den gegebenenfalls vorgeschalteten Extraktionsstufen (C-2) und/oder (C-1) gemäß e) bis h) zuführt.

Bevorzugt wird das Verfahren so durchgeführt, daß man

55

- m) der in der Extraktionsstufe (C-4) anfallenden an Polyamin verarmten wäßrigen Phase (13) und/oder der in der Extraktionsstufe (C-5) anfallenden an Arylammin verarmten wäßrigen Phase (14) zumindest teilweise vor ihrer Wiederverwendung in einer Wasserverdampfungsstufe (C-6) destillativ einen Teil des Wassers entzieht und eine Wassermenge, die dem bei der Kondensationsreaktion gebildeten Wasser und dem gegebenenfalls mit den Ausgangsverbindungen, insbesondere der Carbonylverbindung eingebrachten Wassermenge entspricht, sofern sie nicht auf anderem Wege abgeführt wird, als Abwasser ausschleust und eine darüberhinaus abdestillierte Wassermenge dem wäßrigen Kreislauf an geeigneter Stelle, spätestens jedoch vor Eintritt der wäßrigen Phase in die Extraktionsstufe (C-4), gegebenenfalls nach Durchlaufen der Waschstufen (D-1) und/oder (E-1) wieder zusetzt.

65

Bevorzugt wird das Verfahren auch so durchgeführt, daß man

- n) die in der Extraktionsstufe (C-4) resultierende weitgehend von Polyamin befreite wäßrige Phase (13) vor

oder nach Durchlaufen der gegebenenfalls vorhandenen Wasserverdampfungsstufe (C-6) zumindest teilweise in einer nachgeschalteten Extraktionsstufe (C-5) einer organischen Phase (23), enthaltend hydrophobes Lösungsmittel und gegebenenfalls Ausgangsarylamin entgegengeführt, wobei der Amingehalt stets kleiner ist als bei der in der Extraktionsstufe (C-4) eingesetzten organischen Phase (08) und die resultierende, einen geringeren Amingehalt (= höheren Protonierungsgrad) als die eingesetzte wäßrige Phase aufweisende wäßrige Phase (14) zumindest teilweise in den Reaktionsablauf insbesondere in die erste Umlagerungsstufe (B-3) zurückführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird besonders bevorzugt so durchgeführt, daß man

e) die in der Extraktionsstufe (C-3) anfallende organische Phase (03) zumindest teilweise als Mengenstrom (17) in einer ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) einer wäßrigen Phase entgegenführt, enthaltend im wesentlichen Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls geringe Mengen an Polyamin und gebildet zumindest aus Teilmengen des Mengenstromes (13) und/oder der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15), die mengenmäßig so bemessen und in ihrer Zusammensetzung so eingestellt ist, daß das der Stufe (C-2) zugeführte Polyamin in einem weiten Bereich auf die resultierende organische Phase (18) und die resultierende wäßrige Phase (19) in kontrollierter Weise mengenmäßig verteilt und die unterschiedliche Zusammensetzung der dabei resultierenden Polyaminfraktionen eingestellt wird und die resultierende wäßrige Phase (19) der Extraktionsstufe (C-3) und die resultierende organische Phase (18) gemäß i) der Aufarbeitungsstufe (D) zuführt.

Besonders bevorzugt wird das Verfahren auch so durchgeführt, daß man

f) einer als Mengenstrom (20) bezeichneten Teilmenge der in der Extraktionsstufe (C-3) anfallenden organischen Phase (03) in einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) eine wäßrige Phase entgegenführt, enthaltend im wesentlichen Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls geringe Mengen an Polyamin und gebildet zumindest aus Teilmengen des Mengenstromes (13) und/oder der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15), die so bemessen ist, daß das in der zugeführten organischen Phase (20) enthaltene Polyamin weitgehend, gegebenenfalls praktisch quantitativ in die resultierende wäßrige Phase (21) überführt wird, die man der Extraktionsstufe (C-3) zuführt und die resultierende, weitgehend von Polyamin befreite organische Phase (22), dem Reaktionsgemisch vor oder nach Beendigung der Reaktion zusetzt und/oder als Teil des in der Extraktionsstufe (C-3) eingesetzten Extraktionsmittels (02) verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird besonders bevorzugt so durchgeführt, daß man die vorangegangenen Ausführungsformen miteinander kombiniert, indem man

g) die in der Extraktionsstufe (C-3) anfallende organische Phase (03) zumindest teilweise in einer ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) einer wäßrigen Phase, enthaltend Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls Polyamin und gebildet aus zumindest Teilmengen des Mengenstromes (13) und/oder der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15) und/oder vorzugsweise aus zumindest einer Teilmenge der in einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) anfallenden wäßrigen Phase (21) entgegenführt, die mengenmäßig so bemessen und in ihrer Zusammensetzung so eingestellt ist, daß das der Stufe (C-2) zugeführte Polyamin in einem weiten Bereich auf die resultierende organische Phase (18) und die resultierende wäßrige Phase (19) in kontrollierter Weise mengenmäßig verteilt und die unterschiedliche Zusammensetzung der dabei resultierenden Polyaminfraktionen eingestellt wird und man die resultierende wäßrige Phase (19) der Extraktionsstufe (C-3) und die resultierende organische Phase (18) zumindest teilweise gemäß i) der Aufarbeitungsstufe (D) zuführt, und gleichzeitig in einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) einer polyaminhaltigen organischen Phase (20), gebildet aus einer Teilmenge der in der Extraktionsstufe (C-3) anfallenden organischen Phase (03) und/oder einer Teilmenge der in der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) anfallenden organischen Phase (18) eine wäßrige Phase entgegenführt, enthaltend Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls Polyamin und gebildet aus zumindest Teilmengen des Mengenstromes (13) und/oder der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15), die so bemessen ist, daß das in der zugeführten organischen Phase (20) enthaltene Polyamin weitgehend, gegebenenfalls praktisch quantitativ in die resultierende wäßrige Phase (21) überführt wird und man diese zumindest teilweise der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) zuführt und die resultierende weitgehend an Polyamin verarmte organische Phase (22) dem Reaktionsgemisch vor oder nach Beendigung der Reaktion zusetzt und/oder als Teil des in der Extraktionsstufe (C-3) eingesetzten Extraktionsmittels (02) verwendet.

Wenn für die Bildung der in der Extraktionsstufe (C-2) eingesetzten wäßrigen Phase sowohl polyaminarme wäßrige Phase in Form der Mengenströme (13) und/oder (14) und/oder (15) als auch polyaminhaltige wäßrige Phase in Form des Mengenstromes (21) verwendet wird, dann kann es zusätzliche Vorteile bringen, die Extraktionsstufe (C-2) in die beiden jeweils wenigstens einstufigen Teilstufen (C-21) und (C-22) zu unterteilen, die von der eingesetzten organischen Phase (17) in umgekehrter Reihenfolge, d. h. über (C-22) nach (C-21) durchlaufen werden, wobei der organischen Phase in (C-21) eine wäßrige Phase entgegengeführt wird, zumindest überwiegend gebildet aus zumindest Teilmengen der polyaminarmen Mengenströme (13) und/oder (14) und/oder (15) und in (C-22) eine wäßrige Phase, gebildet aus der in (C-21) resultierenden

Die derart behandelten Polyamingemische, also die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Fraktionen, werden zur Herstellung der entsprechenden aromatischen Polyisocyanatgemische und zur Herstellung von Polyurethankunststoffen verwendet.

Außerdem können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Fraktionen zur Herstellung entsprechender kernhydrierter Polyamine oder als Vernetzer und als Epoxidhärter verwendet werden.

Die aus den fraktionierten Polyamingemischen hergestellten entsprechenden Polyisocyanate werden bevorzugt zur Herstellung von PU-Schaumstoffen eingesetzt oder als Lackrohstoffe verwendet, insbesondere die abgeleiteten kernhydrierten Polyisocyanate.

Beispiele von Polyarylamingemischen, für deren Herstellung, Fraktionierung und Reinigung das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet ist, sind

1. Polyamingemische der Diphenylmethanreihe, wie sie bei der Kondensation und säurekatalysierten Umlagerung von Anilin mit Formaldehyd entstehen,
2. Polyamingemische der Diphenylmethanreihe, wie sie bei der säurekatalysierten Kondensation von substituierten Anilinen mit Formaldehyd anfallen,
3. Polyamingemische der Diphenylmethanreihe, wie sie bei der Mischkondensation von Formaldehyd mit substituierten Anilinen untereinander und/oder mit Anilin anfallen.
4. Polyamingemische wie sie bei der Kondensation, auch der Mischkondensation von substituierten Anilinen, Naphthylaminen und/oder Anilin mit Carbonylverbindungen anfallen
5. Polyamingemische wie sie bei der Kondensation, auch der Mischkondensation, von Arylmonoaminen (z. B. Anilin, substituierte Aniline, Naphthylamine) und/oder Monoaryldiaminen (Phenylendiamine, substituierte Phenylendiamine) und/oder Naphthylendiaminen mit Carbonylverbindungen, insbesondere Formaldehyd, und säurekatalysierter Umlagerung entstehen.

Bei den zum Einsatz gelangenden hydrophoben Lösungsmitteln handelt es sich um inerte Lösungsmittel des Siedepunktbereiches von  $30^{\circ} - 280^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $80^{\circ} - 200^{\circ}\text{C}$ , wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, Xylol, Dichlorethan, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Vorzugsweise werden Xylole, d. h. technische Xylolegemische, insbesondere o-Xylol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol und Chlorbenzol eingesetzt.

Bevorzugt werden solche Lösungsmittel verwendet, die ein gutes Lösungsvermögen für die eingesetzten Polyamingemische aufweisen.

Bei den eingesetzten Säuren handelt es sich um wasserlösliche Protonsäuren mit einem unter 2,5, vorzugsweise unter 1,5 liegenden pKA-Wert. Beispiele hierfür sind Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure oder Phosphorsäure.

Die bevorzugt verwendeten Säuren sind Salzsäure und Methansulfonsäure.

Die genannten Säuren liegen in den wäßrigen Phasen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht in freier Form vor, sondern als wäßrige Lösungen ihrer Salze mit den in den wäßrigen Phasen befindlichen Basen. Das sind in der Regel insbesondere die Komponenten der bei der Umsetzung gebildeten Polyamingemische und ihrer Fraktionen und/oder die eingesetzten Ausgangsarylamine.

Daneben enthalten die wäßrigen Phasen unterschiedliche Mengen an gelösten aber nur partiell, d. h. mit einem Teil ihrer Aminogruppen salzartig gebundenen Polyaminkomponenten und gelöste, aber nicht salzartig gebundene Polyaminkomponenten und Ausgangsarylamine.

Der Anteil der salzartig gebundenen Aminogruppen an der Gesamtzahl der Aminogruppen wird durch den Protonierungsgrad zum Ausdruck gebracht.

Als Ausgangsarylamine finden in der Regel Amine, wie z. B. Aniline, Naphthylamine und ihre substituierten insbesondere ihre alkylsubstituierten Derivate Verwendung. Besonders bevorzugt ist Anilin. Weiterhin können als Ausgangsarylamine Phenyl- und Naphthylendiamine eingesetzt werden, wobei diese immer im Gemisch mit den genannten Monoarylaminen mit einem Anteil in der Regel von 50 Mol-% und weniger eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel kontinuierlich durchgeführt. Dabei wird das Verfahren in allen Stufen unter dem Eigendruck des Systems und vorzugsweise in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Steigerung des Anreicherungs- bzw. korrespondierenden Abreicherungeffektes durch entsprechende Rückführung mit jeder der anfallenden Produktfraktionen durch Rückspeisung wiederholt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl mit zwei als auch mit bis zu sechs Extraktionsstufen durchgeführt werden.

Die in den Fig. 1 bis 4 dargestellten Fließdiagramme dienen der weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens. In diesen Figuren bedeuten:

- (A-1) einen Vorratsbehälter für das Ausgangsarylamin bzw. Ausgangsarylamingemisch,
- (A-2) einen Vorratsbehälter für Carbonylverbindung,
- (B-1) einen Kondensationsreaktor (Aminalvorstufe),
- (B-2) einen Wasserabscheider,
- (B-3) eine erste Reaktionsstufe,
- (B-4) eine letzte Reaktionsstufe,
- (C-1) eine mehrstufig wirkende Extraktionsstufe,

- (C-2) eine (ein- oder mehrstufig wirkende) Extraktionsstufe,  
 (C-3) eine (ein- oder mehrstufig wirkende) Extraktionsstufe,  
 (C-4) eine mehrstufig wirkende Extraktionsstufe,  
 (C-5) eine mehrstufig wirkende Extraktionsstufe,  
 5 (C-6) einen Wasserverdampfer,  
 (D) eine Aufarbeitungsstufe bestehend aus  
 (D-1) einer Waschstufe,  
 (D-2) einer Sicherheitsneutralisationsstufe oder einem basischen Ionentauscher,  
 (D-3) einer ersten Destillationsstufe,  
 10 (D-4) einer letzten Destillationsstufe,  
 (E) eine weitere Aufarbeitungsstufe bestehend aus  
 (E-1) einer Waschstufe,  
 (E-2) einer Sicherheitsneutralisationsstufe oder einem basischen Ionentauscher,  
 (E-3) einer ersten Destillationsstufe,  
 15 (E-4) einer letzten Destillationsstufe,  
 (Z-1) einem Sammelbehälter für ein erstes Verfahrensprodukt,  
 (Z-2) einem Sammelbehälter für ein weiteres Verfahrensprodukt,  
 (Z-3) einem Sammelbehälter für Abwasser.

Die Bezugszeichen A—Z bezeichnen die Verfahrensstufen auf die nachstehend und in den Beispielen Bezug  
 20 genommen wird.

Die apparative Ausstattung des Reaktionsteils (B) entspricht dem Stand der Technik. Sowohl die erste  
 Reaktionsstufe (B-3) als auch die zweite Reaktionsstufe (B-4) können aus einem einzigen oder aus mehreren in  
 Serie geschalteten Reaktoren bestehen. Zur Aufrechterhaltung eines definierten Verweilzeit- und Temperatur-  
 25 spektrums und auch für die definierte Zusp eisung von Mengenströmen zum Reaktionsgeschehen haben sich  
 insbesondere in Serie geschaltete Rührwerke und/oder Kolonnenreaktoren bewährt.

Die Extraktionsstufen (C-1), (C-4) und (C-5) werden in der Regel als mehrstufig wirkende Extraktoren  
 ausgeführt. Während in den Stufen (C-2) und (C-3) auch bei einstufiger Ausführung begrenzte und gegebenen-  
 falls ausreichende Ergebnisse erzielt werden können, wird die Verfahrensstufe (C-4) grundsätzlich in einem  
 mehrstufig wirkenden Extraktor durchgeführt, ebenso wie die gegebenenfalls nachfolgende Verfahrensstufe  
 30 (C-5).

Bei der Destillationsstufen (C-6) handelt es sich um eine Vorrichtung, mit welcher der wäßrigen Phase des  
 Systems oder einem Teilstrom der wäßrigen Phase an geeigneter Stelle destillativ Wasser entzogen werden  
 kann.

Die Destillationsstufe (C-6) ist bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlich, um das mit  
 35 dem Formaldehyd eingebrachte und das bei der Kondensationsreaktion gebildete Wasser aus dem geschlosse-  
 nen Katalysatorkreislauf auszuschleusen, sofern eine entsprechende Wassermenge nicht über den Wasserab-  
 scheider abgetrennt werden kann, weil das Verfahren ohne eine Aminationstufe (B-1) einschließlich eines  
 Wasserabscheiders (B-2) durchgeführt oder weil zumindest eine Teilmenge des Formaldehyds erst im Anschluß  
 an die Aminationstufe beispielsweise in der Verfahrensstufe (B-3) zugesetzt wird.

Die Verfahrensstufe (C-6) ist auch dann erforderlich, wenn in den Reaktions- und Umlagerungsstufen (B-3)  
 40 und/oder (B-4) bei einer anderen, vorzugsweise bei einer höheren Molarität in der wäßrigen Phase gearbeitet  
 wird als in der Extraktionsstufe (C-4) und gegebenenfalls in der Stufe (C-5). Die zu diesen Zwecke entnommene  
 Wassermenge muß dem Katalysatorkreislauf an geeigneter Stelle wieder zugesetzt werden.

Die Destillationsstufe (C-6) ist auch erforderlich, wenn in den Extraktionsstufen (C-3) und/oder (C-2) und/oder  
 45 (C-1) bei einer höheren Molarität gearbeitet wird als im Reaktionsteil des Verfahrens.

Das in der Destillationsstufe (C-6) abdestillierte Wasser wird, sofern es nicht als Ausgleich für das mit dem  
 Formaldehyd eingebrachte und das bei der Kondensationsreaktion gebildete Wasser ausgeschleust wird, intern  
 an geeigneter Stelle wieder zugesetzt.

Die gegebenenfalls vorhandenen Waschstufen (D-1) und (E-1) bestehen zumindest jeweils aus einer Mischer-  
 50 Scheidereinheit, vorzugsweise aus einem 3- bis 5stufig wirkenden Gegenstromextraktor.

In diesen Waschstufen werden die die Verfahrensteilprodukte enthaltenden organischen Phasen (03) und (09)  
 mit Wasser von anhaftenden Säurespuren befreit.

Als Waschflüssigkeit werden dabei vorzugsweise der intern wiederverwendete Teil des Destillates der Destil-  
 lationsstufen (C-6) eingesetzt. Dieses mit hydrophobem Lösungsmittel und Arylamin verunreinigte Destillat ist  
 55 für den Einsatz in den Waschstufen (D-1) und (E-1) bestens geeignet. Falls die zur Verfügung stehende Destillat-  
 menge nicht ausreicht zum Betreiben der Waschstufen, kann die Destillatmenge gegebenenfalls eigens zu  
 diesem Verwendungszweck erhöht werden.

Die resultierenden Waschwässer weisen in der Regel eine sehr viel geringere Säurekonzentration auf, als die  
 wäßrigen Phasen des eigentlichen Katalysatorkreislaufes, so daß sie problemlos zur Steuerung der Molarität im  
 60 Sinne einer Absenkung eingesetzt werden können.

Das Waschwasser der Waschstufe (D-1) wird vorzugsweise vor (C-3) in den wäßrigen Kreislauf recycliert.  
 Das Waschwasser der Waschstufe (E-1) wird nach Bedarf, vorzugsweise vor (C-4), in den wäßrigen Kreislauf  
 recycliert.

Der Einsatz der Waschstufen (D-1) und (E-1) ermöglicht eine praktisch quantitative Kreislaufführung der  
 65 eingesetzten Säure. Dadurch wird auch die Verwendung kostspieliger Säuren wie beispielsweise Methansulfon-  
 säure wirtschaftlich attraktiv. Methansulfonsäure wiederum ermöglicht wegen ihrer verglichen mit Salzsäure  
 deutlich geringeren Korrosionsneigung die Verwendung kostengünstiger Werkstoffe in den Apparaten des  
 erfindungsgemäßen Verfahrens. Der Einsatz der Waschstufen (D-1) und/oder (E-1) bei der Durchführung des

erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher bevorzugt.

Die Aufarbeitungsstufen (D) und (E) dienen der Abtrennung der Polyaminfraktionen, welche als Destillationsrückstände anfallen und als Verfahrensprodukte (07) und (12) in den Tanks (Z-1) und (Z-2) isoliert werden und der Wiedergewinnung von hydrophobem Lösungsmittel und Ausgangsarylamin als Destillat.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die den Destillationsstufen zugeführten organischen Phasen (03) und (09) vor ihrer destillativen Aufarbeitung von anhaftenden Säurespuren zu befreien.

Im allgemeinen geschieht das in den Sicherheitsneutralisationsstufen (D-2) und (E-2) durch Umsetzung mit basischen Stoffen, beispielsweise mit verdünnter Natronlauge im Überschuß in einer aus einer Mischer-Scheidereinheit bestehenden Verfahrensstufe (D-2) bzw. (E-2). Die resultierenden wäßrigen Phasen werden abgetrennt und im Abwassertank (Z-3) gesammelt.

Wenn die jeweiligen organischen Phasen zuvor die Waschstufen (D-1) bzw. (E-1) durchlaufen haben, kann gegebenenfalls die Sicherheitsneutralisationsstufe (D-2) bzw. (E-2) entfallen oder ein basischer Ionentauscher kann an ihre Stelle treten.

Danach gelangen die von Säurespuren befreiten organischen Phasen (03) und (09) in die Destillationsstufen der Aufarbeitungsteile (D) und (E).

Im Falle der einfachsten Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens genügt es, sowohl in der Aufarbeitungsstufe (D) als auch in der Aufarbeitungsstufe (E), die Destillation als Einstufendestillation auszuführen, weil die anfallenden im wesentlichen aus hydrophobem Lösungsmittel und Ausgangsarylamin bestehenden Destillate den Anforderungen für ihre Wiederverwendung voll genügen.

In der Regel ist es jedoch zweckmäßig und daher vorteilhaft, gegebenenfalls ist es sogar erforderlich, die Destillation in den Aufarbeitungsstufen (D) und/oder (E) zweistufig durchzuführen.

Auch aus energetischen Gründen ist es vorteilhaft, in einer oder in beiden Aufarbeitungsstufen die Destillation als wenigstens Zweistufendestillation durchzuführen, wobei als Destillat jeweils eine erste Fraktion, enthaltend von Polyamin befreites und an Ausgangsarylamin verarmtes hydrophobes Lösungsmittel und eine letzte Fraktion, enthaltend von Polyamin befreites und an hydrophobem Lösungsmittel verarmtes Ausgangsarylamin, anfallen.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als zweckmäßig erwiesen, den Säuregehalt der wäßrigen Phasen nicht in Gewichtsprozent anzugeben, sondern über die Anzahl der Ammoniumsalzäquivalente in einer um die nicht protoniert vorliegenden Aminanteile verminderten Volumeneinheit der wäßrigen Phase zu charakterisieren.

Durch diese stets auf einen Protonierungsgrad von 100% bezogene Angabe kann der Säuregehalt unabhängig von dem wechselnden Amingehalt, der sich über Lösungsgleichgewichte in den einzelnen von der wäßrigen Phase durchlaufenen Verfahrensstufen einstellt, dargestellt werden.

Diese so definierte "Molarität" ist eine wichtige Führungsgröße des erfindungsgemäßen Verfahrens und wird je nach der der jeweiligen Ausführungsform zugrunde liegenden — hier produktbezogenen — Trennaufgabe in einem weiten Bereich über den Wassergehalt der wäßrigen Phase kontrolliert und gezielt variiert.

Auch innerhalb einer Ausführungsform ist es gegebenenfalls vorteilhaft, die einzelnen von der wäßrigen Phase durchlaufenen Verfahrensstufen mit unterschiedlicher Molarität in der wäßrigen Phase zu betreiben, indem der wäßrigen Phase zwischen den einzelnen Stufen Wasser entzogen oder zugeführt wird.

Im Reaktionsteil ist die Molarität ein wichtiger Reaktionsparameter und richtet sich demzufolge nach dem als Reaktionsziel hergestelltem Reaktionsprodukt. Dabei können die Verfahren des Standes der Technik herangezogen werden.

Die Molarität der wäßrigen Phase in den Stufen (B-3) und/oder (B-4) ist in der Regel höher oder gleich hoch wie die Molarität der der Extraktionsstufe (C-4) zugeführten wäßrigen Phase (04). Für die Optimierung der Extraktionsstufe (C-4) werden Molaritäten <3 bevorzugt höhere Molaritäten sind möglich, aber weniger bevorzugt.

Die gegebenenfalls nachgeschaltete Extraktionsstufe (C-5) kann sowohl mit der Molarität der die Extraktionsstufe (C-4) verlassenden wäßrigen Phase (13) als auch mit der höheren Molarität der in der gegebenenfalls durchlaufenen Wasserdestillationsstufe (C-6) resultierenden wäßrigen Phase (15) betrieben werden. Wenn es der jeweilige Verfahrensablauf zu läßt, wird die gegebenenfalls nachgeschaltete Extraktionsstufe (C-5) bevorzugt bei der Molarität der die Extraktionsstufe (C-4) verlassenden wäßrigen Phase (13) durchgeführt.

Die Molarität in den gegebenenfalls vorhandenen Extraktionsstufen (C-1) bis (C-3) ist im Prinzip weitgehend unabhängig von den im Reaktionsteil (B-3), (B-4) und der Extraktionsstufe (C-4) bevorzugt angewendeten Molaritäten der wäßrigen Phasen. Sie kann mit Hilfe der Wasserdestillationsstufe (C-6) und den Einsatz des aufkonzentrierten Mengenstromes (15) oder des abdestillierten Wassers auf einem höheren oder tieferen Niveau eingestellt werden. Dabei ist es in der Regel vorteilhaft in (C-1), (C-2) und/oder (C-3) Molaritätswerte einzustellen, die im Bereich zwischen der in der Regel höheren Molarität im Reaktionsteil und der Molarität in der Extraktionsstufe (C-4) liegen.

Für die Extraktionsstufen (C-1) bis (C-3) ist die Molarität ein wichtiger Steuerparameter und kann daher je nach Ausführungsform, Trennaufgabe und Zielprodukt, Werte im gesamten technisch möglichen Arbeitsbereich annehmen.

Nach oben wird dieser Arbeitsbereich technisch begrenzt einerseits durch zunehmende Kristallisationsneigung der Aminalsätze mit zunehmender Konzentration, insbesondere bei hohen Protonierungsgraden, und andererseits durch die zunehmende gegenseitige Löslichkeit der Phasen ineinander.

Nach unten wird dieser Bereich wirtschaftlich begrenzt durch den abnehmenden Säuregehalt und damit die quantitative Abnahme der Trennleistung, d. h. bei hervorragender qualitativer Trennleistung und technisch problemlos, ist mit sinkender Molarität ein zunehmend größeres Volumen an wäßriger Phase erforderlich für die Trennung einer gegebenen Aminmenge.



Im allgemeinen wird im Fall von Anilin und Formaldehyd als Ausgangsverbindungen und den entsprechenden Polyaminingemischen als Reaktionsprodukten bei Molaritäten bis 6 gearbeitet, vorzugsweise von 0,5–4,5 und Temperaturen bis 120°C unter dem Eigendruck des Systems.

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Charakterisierung der wäßrigen Phasen und gegebenenfalls der Steuerung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Protonierungsgrad, mit dessen Hilfe das Verhältnis von Säureäquivalenten zu Arylaminäquivalenten in den wäßrigen Mengenströmen ausgedrückt wird.

Er ergibt sich durch Gleichgewichtseinstellung zwischen organischer und wäßriger Phase, bei mehrstufigen im Gegenstrom arbeitenden Extraktoren in erster Linie zwischen zugeführter organischer Phase und resultierenden wäßriger Phase.

Er kann durch Zugabe von Arylamin zu einer wäßrigen Phase gesenkt werden. Durch Gleichgewichtseinstellung mit einer organischen Phase über deren Gehalt an Arylamin kann der Protonierungsgrad sowohl gesenkt als auch angehoben werden.

So kann beispielsweise im Extraktor (C-5) durch Verwendung eines an Arylamin verarmten Extraktionsmittels der Protonierungsgrad der resultierenden wäßrigen Phase (14) gezielt angehoben werden. Bei Verwendung von praktisch arylaminfreien hydrophobem Lösungsmittel, wie es bei zweistufiger Destillation in der Aufarbeitungsstufe (E) gewonnen werden kann, ist es durchaus möglich in (14) Protonierungsgrade bis 100% einzustellen.

Im einfachsten Fall wird das erfindungsgemäße Verfahren im Reaktionsteil mit dem Protonierungsgrad als Obergrenze betrieben, der sich in der Extraktionsstufe (C-4) bei den angegebenen Vorzugsbedingungen einstellt. Dabei ist es jederzeit möglich durch Zugabe von Arylamin oder arylaminreicher organischer Phase den Protonierungsgrad in der wäßrigen Phase abzusenken und vorzugsweise vor Eintritt in die Extraktionsstufe (C-4) oder gegebenenfalls im begrenzten Umfang in der Extraktionsstufe selbst wieder anzuheben. Die gegebenenfalls nachgeschaltete Extraktionsstufe (C-5) ist bei einer solchen Verfahrensdurchführung nicht erforderlich.

Wenn für die chemischen Umsetzungen im Reaktionsteil oder in einer der vorgeschalteten Extraktionsstufen (C-1) bis (C-3) die Verwendung einer wäßrigen Phase mit einem höheren Protonierungsgrad vorteilhaft ist, wird die in Stufe (C-4) resultierende wäßrige Phase (13) oder eine entsprechende Teilmenge in einer nachgeschalteten Extraktionsstufe (C-5) einer organischen Phase (23) entgegengeführt, die neben hydrophobem Lösungsmittel einen geringeren Arylamingehalt aufweist als die in Stufe (C-4) für die Extraktion eingesetzte organische Phase (02), so daß infolge Gleichgewichtseinstellung eine wäßrige Phase (14) mit höherem Protonierungsgrad resultiert als in (13).

Bei höheren Polyamingehalten in der der destillativen Aufarbeitung zugeführten organischen Phase (09), resultiert bereits bei einstufiger Destillation ein an Arylamin verarmtes Gesamtdestillat, mit welchem in einer nachgeschalteten Extraktionsstufe (C-5) eine begrenzte Anhebung des Protonierungsgrades erreicht werden kann.

In der Regel ist es jedoch effektiver, die Destillation in der Aufarbeitungsstufe (E) wenigstens zweistufig durchzuführen und für die Bildung der in der nachgeschalteten Extraktionsstufe (C-5) eingesetzten organischen Phase (23) vorzugsweise die an Ausgangsarylamin verarmte erste Destillatfraktion (10) zu verwenden.

Die weitere Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens und seine Durchführung erfolgt vorwiegend am Beispiel der besonders bevorzugten Herstellung und integrierten Fraktionierung von Polyaminingemischen, wie sie bei der Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd gebildet werden. Die Verwendung der Bezeichnungen Anilin und Formaldehyd erfolgt daher in der Regel stellvertretend für die Bezeichnungen Ausgangsarylamin, auch Ausgangsarylamingemische und Carbonylverbindung. Die unterschiedlichen Trennprinzipien des erfindungsgemäßen Verfahrens werden überwiegend anhand der Umsetzungsprodukte von Anilin mit Formaldehyd beschrieben.

Zunächst erfolgt die Herstellung eines einheitlichen primären Polyaminingemisches durch Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd und die Umlagerung der gebildeten Vorstufen in Gegenwart saurer Katalysatoren in die Endstufen der Diamino-diphenylmethane und ihrer höherkernigen Homologen. Zumindest in der letzten Reaktionsstufe ist der Katalysator in der Regel eine starke Protonsäure, welche in Form einer wäßrigen Lösung ihrer Ammoniumsalze eingesetzt und nach beendeter Umlagerung über die Extraktionsstufe (C-4) in Form einer wäßrigen Lösung ihrer Ammoniumsalze wiedergewonnen und recycelt wird.

Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren unerheblich, ob die Primärreaktion von Arylamin mit Formaldehyd in einer vorgelagerten separaten Verfahrensstufe, in Abwesenheit von Katalysator in Ab- oder in Anwesenheit von hydrophoben Lösungsmittel und gegebenenfalls unter Abtrennung des gebildeten und des mit dem Formaldehyd eingebrachten Wassers erfolgt.

Ebenso unerheblich ist es, ob die Zugabe der wäßrigen Katalysatorlösung insgesamt in der ersten Umlagerungsstufe oder nacheinander in Teilmengen den einzelnen Umlagerungsstufen zugesetzt wird.

Gegebenenfalls kann die erste saure Umlagerungsstufe auch mit Hilfe eines sauren Festbettkatalysators durchgeführt werden, so daß die Zugabe der wäßrigen Katalysatorlösung insgesamt erst in einer zweiten Stufe zur Vervollständigung der Umlagerungsreaktion erfolgt.

Die im Reaktionsteil eingehaltenen Reaktionsbedingungen insbesondere bezüglich Verweilzeitspektrum, Temperaturprofil und Druck orientieren sich dabei am Stand der Technik und des Wissens zur Erzeugung eines Reaktionsproduktgemisches bestimmter Zusammensetzung und Beschaffenheit.

Das die letzte Reaktionsstufe (B-4) verlassende ausreagierte Reaktionsgemisch (01) enthält die isomeren Polyamine und wechselnde Mengen ihrer höherkernigen Homologen, überschüssiges Ausgangsarylamin, sauren Katalysator, Wasser und gegebenenfalls hydrophobes Lösungsmittel.

Daneben kann das ausreagierte Reaktionsgemisch (01) je nach Reaktionsführung wechselnde Mengen an nicht vollständig umgelagerten Reaktionszwischenprodukten enthalten, beispielsweise vom Aminobenzylarylamintyp oder die üblichen, nach dem Stand des Wissens teilweise bekannten Kondensationsnebenprodukte, beispielsweise vom N-Methyldiamino-diphenylmethantyp.



Die Molarität in der wäßrigen Phase des ausreagierten Reaktionsgemisches (01) kann Werte zwischen 0,5 und 6,0, für niedrige Protonierungsgrade gegebenenfalls noch höhere Werte annehmen. Bei den Verfahren des Standes der Technik liegt die Molarität in der Regel bei > 3, insbesondere wenn das bei der Kondensationsreaktion gebildete und das gegebenenfalls mit dem Formaldehyd eingebrachte Wasser beispielsweise in einer vorgelagerten Aminationstufe abgetrennt wurde.

Der Protonierungsgrad in der wäßrigen Phase des ausreagierten Reaktionsgemisches (01) kann Werte bis zu 100% auf der einen und bis unter 15% auf der anderen Seite der Skala annehmen. Bei den ausgeübten Verfahren des Standes der Technik werden in der Regel Protonierungsgrade zwischen 15% und 75% realisiert.

Der Polyamingehalt in der wäßrigen Phase des ausreagierten Reaktionsgemisches kann bis über 90% des Arylamingehaltes betragen.

Daher ist es gegebenenfalls erforderlich das ausreagierte Reaktionsgemisch so zu modifizieren, daß die Zweiphasigkeit des Systems in der nachfolgenden Verfahrensstufe (C-3) hinreichend gewährleistet ist und daß darüberhinaus eine ausreichende Dichtedifferenz zwischen den Phasen insbesondere zwischen dem zugeführten gegebenenfalls entsprechend modifizierten ausreagierten Reaktionsgemisch (01) und der mit (01) im Gleichgewicht befindlichen resultierenden organischen Phase (03) gegeben ist.

Durch Zumischen von Polyamin verarmter wäßriger Phase aus Mengenstrom (13) und/oder aus den gegebenenfalls vorhandenen Mengenströmen (14) und (15) kann der Polyamingehalt auf einen gewünschten niedrigen Wert "verdünnt" und eingestellt werden.

Ein niedriger Protonierungsgrad im ausreagierten Reaktionsgemisch kann dabei gezielt angehoben, ein hoher Protonierungsgrad gezielt abgesenkt werden.

Die Molarität im ausreagierten Reaktionsgemisch kann bei der Zugabe der genannten wäßrigen Phasen in Grenzen sowohl angehoben als auch abgesenkt werden. Unabhängig davon besteht die Möglichkeit, durch Zugabe von Wasser die Molarität abzusenken oder im Gegenzug durch destillativen Wasserentzug gegen Ende der letzten Umlagerungsstufe im Reaktor (B-4) oder unmittelbar danach die Molarität anzuheben und auf einen gewünschten Wert einzustellen.

Durch Zugabe von organischer Phase zu (01), enthaltend hydrophobes Lösungsmittel und gegebenenfalls Ausgangsarylamin und gegebenenfalls geringe Mengen an Polyamin kann je nach Gehalt der zugegebenen organischen Phase an Ausgangsarylamin der Polyamingehalt in der wäßrigen Phase des resultierenden zweiphasigen Gemisches gesenkt und in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad des ausreagierten Reaktionsgemisches der Protonierungsgrad in der wäßrigen Phase des resultierenden zweiphasigen Gemisches angehoben oder gesenkt werden.

Das gegebenenfalls in der vorbeschriebenen Weise modifizierte ausreagierte Reaktionsgemisch (01) kann ein- oder zweiphasig vorliegen und wird im einfachsten Fall und gemäß einer ersten Variante einer Extraktionsstufe (C-3) zugeführt.

Bei gegebener Zweiphasigkeit kann es im einfachsten Falle bereits ausreichen, in der in diesem Fall aus einem Scheider bestehenden Verfahrensstufe (C-3) das zugeführte Reaktionsgemisch (01) in die organische Phase (03) und die wäßrige Phase (04) aufzutrennen.

Bei gegebener Einphasigkeit in (01) ist es in jedem Fall erforderlich mit Hilfe der organischen Phase (02) ein zweiphasiges System zu erzeugen, in welchem das zugeführte Polyamin auf die beiden resultierenden Phasen (03) und (04) verteilt wird.

Die Umsetzung der organischen Phase (02) mit dem ausreagierten Reaktionsgemisch (01) kann sowohl einstufig durch Vermischen und anschließende Phasentrennung in einer Mischer-Scheidereinheit erfolgen oder mehrstufig im Gegenstrom in einem Extraktor durchgeführt werden.

Die organische Phase (02) enthält hydrophobes Lösungsmittel, in der Regel Ausgangsarylamin und gegebenenfalls Polyamin.

Die organische Phase (02) wird in der Regel gebildet aus zumindest Teilmengen der ersten Destillatfraktion (05) und gegebenenfalls Ausgangsarylamin aus Vorratsbehälter (A-1) und/oder Teilmengen der zweiten Destillatfraktion (06) und/oder aus einem Teilstrom der die nachfolgende Extraktionsstufe (C-4) verlassenden organischen Phase (09).

Die einstufige Ausführung der Verfahrensstufe (C-3) kann insbesondere in Kombinationen mit den weiteren Verfahrensstufen (C-2) und/oder (C-1), wie sie in den Varianten zwei bis vier beschrieben werden, eine insbesondere in Hinblick auf das erste Verfahrensprodukt (07) effektive und daher bevorzugte Form der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sein. Noch leistungsfähiger, insbesondere im Hinblick auch auf das zweite Verfahrensteilprodukt (12), ist in jedem Fall die aus diesem Grund besonders bevorzugte mehrstufige Ausführung der Verfahrensstufe (C-3).

Die in (C-3) eingesetzte organische Phase wird so bemessen, daß sich das zugeführte Polyamin mengenmäßig in kontrollierter Weise auf die resultierende organische Phase (03) und die resultierende wäßrige Phase (04) verteilt (quantitative Fraktionierung). Das Phasenverhältnis in Stufe (C-3) ist somit ein wichtiger Steuerparameter.

Unabhängig davon erfolgt die Aufteilung der einzelnen Komponenten des Polyamingemisches auf die resultierende wäßrige Phase (04) und die resultierende organische Phase (03) unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer überraschend hohen Selektivität, so daß die resultierenden Produktfraktionen eine andere, unter Umständen stark von dem eingebrachten Polyamingemisch abweichende Zusammensetzung aufweisen (qualitative Fraktionierung).

Diese äußert sich darin, daß sich bei den bevorzugt eingesetzten Anilin-Formaldehydkondensationsprodukten von einer in zwei oder mehreren isomeren Formen im Reaktionsgemisch enthaltenen Polyaminkomponenten in der Regel die orthoisomere(n) Form(en) in der die Trennstufe (C-3) verlassenden organischen Phase (03) relativ angereichert ist (sind); beispielsweise 2,4'-Diamino-diphenylmethan relativ zu 4,4'-Diamino-diphenylmethan.

Umgekehrt ist die resultierende wäßrige Phase (04) relativ verarmt an dem 2,4'-Isomeren, während das 4,4'-Isomere relativ angereichert ist.

Sind mehrere "ortho-Isomere" im Ausgangspolyamin vorhanden, z. B. 2,2'- und 2,4'-Diamino-diphenylmethan, dann ist das "ortho-reichere" 2,2'-Isomere in der organischen Phase (03) gegenüber dem "ortho-ärmeren" 2,4'-Isomeren stärker angereichert, welches letzteres seinerseits gegenüber dem "noch ortho-ärmeren" 4,4'-Isomeren relativ angereichert ist.

Der zuerst bei den durch Anilin-Formaldehydkondensation gebildeten isomeren Diamino-diphenylmethanen gefundene An- und Abreicherungseffekt wurde rein empirisch-deskriptiv mit dem Kriterium der ortho- und para-Substitution verbunden. Die davon abgeleitete Charakterisierung der Verfahrensprodukte als "orthoreich" und "orthoarm" ist dabei relativ und wird durch den Begriff "ortho-Substitutionsgrad" ausgedrückt.

Als "ortho-Substitutionsgrad" wird dabei das Verhältnis der orthoständigen Aminogruppen-Methylengruppenrelationen zur Gesamtzahl aller Aminogruppenrelationen definiert. Mit diesem Begriff lassen sich praktisch alle Isomerentrennungen bei den Polyaminen erfassen, die aus Arylaminen, auch substituierten, mit Carbonylverbindungen in wäßrigsaurem Medium hergestellt werden.

Überraschenderweise wurde nun der gleiche An- und Abreicherungseffekt — geordnet nach ortho-Substitutionsgrad — auch für die gut charakterisierten und analytisch erfaßbaren isomeren Dreikernverbindungen aus der Anilin-Formaldehydkondensation gefunden.

Analoges gilt für die Trennung der Isomeren von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd mit Anilin und Diaminoarylverbindungen und ihren substituierten, insbesondere alkylsubstituierten Derivaten.

Die bisher erwähnten Polyamینگemische weisen, bedingt durch ihre Herstellung, jeweils eine Aminogruppe je Aryleinheit auf, die orthoständig und/oder paraständig zu Methylengruppen sind.

Dabei werden innerhalb einer Gruppe isomerer Verbindungen, in der Regel diejenigen mit dem höheren ortho-Substitutionsgrad, gegenüber den Isomeren mit einem geringeren ortho-Substitutionsgrad bei der Fraktionierung in der organischen Phase (03) angereichert.

Bei der Fraktionierung technischer Polyamینگemische, die durch Mischkondensation von Mono- und Diamino-arylverbindungen mit Formaldehyd bzw. allgemein Carbonylverbindungen gewonnen werden, wurde zusätzlich zur reinen Isomerentrennung eine weitere überraschende Selektivität gefunden.

Polyamینگemische der genannten Substanzklasse enthalten oder können enthalten Komponenten, bei denen wenigstens ein Arylkern pro Molekül mehr als eine, in der Regel zwei Aminogruppen trägt. Diese Komponenten können die bevorzugten Bestandteile des Polyamینگemisches sein ohne daß sie mengenmäßig die Hauptprodukte sein müssen.

Zur besseren Charakterisierung solcher Komponenten wird der Begriff "Aminosubstitutionsgrad" verwendet, mit dem in erster Linie die Anzahl der Aminogruppen einer Komponente im Verhältnis zur Anzahl der Arylkernge gekennzeichnet wird.

So ist beispielsweise für Anilin und seine Kondensationsprodukte mit Formaldehyd dieser Ausdruck stets 1,0, für Phenylendiamin und seine Kondensationsprodukte stets 2,0. Für reine Mischkondensate ergeben sich für die Diphenylmethanisomeren der Wert 1,5 und für die höherkernigen Homologen Werte zwischen >1,0 und <2,0. Bei statistischer Verwendung des Begriffes Aminosubstitutionsgrad zur Charakterisierung von technischen Polyamینگemischen ergeben sich ebenfalls Werte zwischen 1,0 und 2,0.

Bei der Fraktionierung von Polyamینگemischen mit Komponenten mit einem Aminosubstitutionsgrad >1,0 wurde nun gefunden, daß die Komponenten mit einem höheren Aminosubstitutionsgrad in der im eigentlichen Trennschritt resultierenden wäßrigen Phase relativ angereichert werden, und zwar um so stärker je größer der Aminosubstitutionsgrad ist.

Unabhängig davon ist auch hier die Trennung nach dem ortho-Substitutionsgrad wirksam.

Somit eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren auch für diese Substanzklasse die Möglichkeit, die Herstellungsform der Rohstoffe (Aminstufe) und die Verwendungsform der Endprodukte (Isocyanatstufe) zu entkoppeln, so daß eine getrennte Optimierung beider Stufen erleichtert wird bis hin zur Gewinnung völlig neuer Isocyanatgemische.

Ergänzt werden diese "Leistungen" durch ein weiteres Selektivitätskriterium, welches bei der Fraktionierung technischer Polyamینگemische, insbesondere solcher mit höherkernigen Homologen, gefunden wurde und die "Kernigkeit" der Polyamینگemische betrifft.

Mit dem Begriff "Kernigkeit" wird primär die Anzahl der Aryleinheiten einer Komponente eines aromatischen Polyamینگemisches ausgedrückt. Im weiteren Sinne wird der Begriff der Kernigkeit dafür verwendet, um für ein aus zahlreichen Komponenten, mit einer individuellen exakten Kernigkeit, bestehendes Polyamینگemisch statistisch eine Kernigkeit des Gesamtgemisches auszudrücken.

Besonders überraschenderweise wurde nun bei der Fraktionierung von Polyamینگemischen mit höherkernigen Anteilen, insbesondere bei der Fraktionierung technischer Gemische von Anilin-Formaldehydkondensaten, gefunden, daß sich die höherkernigen Komponenten in der die Fraktionierungsstufe (C-3) verlassenden organischen Phase (03) gezielt sowohl relativ anreichern als auch relativ abreichern lassen, in Abhängigkeit von der Molarität der wäßrigen Phase in der Extraktionsstufe (C-3).

Eine hohe Molarität der wäßrigen Phase in (C-3) innerhalb des angegebenen Molaritätsbereiches führt zu einer relativen Abreicherung höherkerniger Komponenten in der organischen Phase (03) und dementsprechend zu einer relativen Anreicherung in der wäßrigen Phase (04).

Eine niedrige Molarität der wäßrigen Phase in (C-3) innerhalb des angegebenen Molaritätsbereiches führt zu einer relativen Anreicherung höherkerniger Komponenten in der organischen Phase (03).

Der überraschende Befund kann dahingehend erweitert und präzisiert werden, daß die relative An- und Abreicherung auch innerhalb der höherkernigen Homologen untereinander stattfindet. Werden beispielsweise in einem technischen Gemisch des Diamino-diphenylmethans in der einen Fraktion die Dreikernkomponenten

gegenüber den Zweikernkomponenten relativ an- oder abgereichert, wird auch eine relative An- oder Abreicherung von Vierkernkomponenten gegenüber Dreikernkomponenten, d. h. eine noch stärkere relative An- und Abreicherung, gefunden, desgleichen von Fünfkernkomponenten gegenüber Vierkernkomponenten usw.

Daraus und aus der gleichzeitig und stets im Sinne einer relativen Verstärkung des "ortho-Substitutionsgrades" in der organischen Phase (03) ablaufenden Isomerentrennung ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten, ausgehend von bekannten und gut zugänglichen Polyamingemischen über das erfindungsgemäße Verfahren zu weniger gut zugänglichen oder völlig neuen, weil nach dem Stand der Technik bislang unzugänglichen, Polyaminen und damit Polyisocyanaten zu gelangen. Das gilt besonders für Produkte der Diamino- und Diisocyanato-diphenylmethanreihe und ganz besonders für Polyamin- und Polyisocyanatgemische mit einem extrem hohen Anteil an höherkernigen Komponenten.

Die An- bzw. Abreicherung wird in der Regel effektiver mit steigendem Protonierungsgrad in der wäßrigen Phase der Trennstufe (C-3).

Darüber hinaus erweist sich das erfindungsgemäße Verfahren als von allgemeiner Wirksamkeit auch auf andere strukturähnliche Polyamine.

Bei der Kondensation von Arylaminen mit Carbonylverbindungen können zahlreiche unvollständig umgelagerte Zwischenverbindungen und Nebenprodukte auftreten.

Die meisten dieser Verbindungen unterliegen in der Regel bei der Fraktionierung der sie enthaltenden Polyamingemische einer Anreicherung in einer der resultierenden Fraktionen, so daß der Effekt zur Abtrennung und Fraktionierung genutzt werden kann. Gegebenenfalls können derartige Produkte auf diesem Wege angereichert und recycelt oder ausgeschleust werden.

Mit der beschriebenen einstufigen Durchführung der Verfahrensstufe (C-3) kann bezüglich qualitativer Fraktionierung bereits eine beträchtliche und in zahlreichen Fällen ausreichende Trennleistung erzielt werden. Das gilt insbesondere für die Anreicherung der in der organischen Phase (03) angereicherten Komponenten, wenn noch die weiteren, den Trenneffekt verstärkenden Verfahrensstufen (C-1) und/oder (C-2) durchlaufen werden.

Die Abreicherung dieser Komponenten in der der zugehörigen wäßrigen Phase (04) wird dagegen begrenzt bei der einstufigen Ausführung der Verfahrensstufe (C-3) auf die Gleichgewichtswerte die sich einstellen und bei einer einstufigen Ausführung der Verfahrensstufe (C-3) in Hinblick auf das zweite Verfahrensprodukt nicht weiter verstärkt werden.

Wesentlich verbessert und gegebenenfalls maximiert werden kann die qualitative Trennleistung für die in der resultierenden wäßrigen Phase (04) enthaltene Polyaminfraktion, indem man das ausreagierte Reaktionsgemisch, gegebenenfalls nach einer Modifizierung in der beschriebenen Art, in einer mehrstufig arbeitenden Extraktionsstufe (C-3) im Gegenstrom extrahiert mit einer organischen Phase (02), enthaltend hydrophobes Lösungsmittel, gegebenenfalls Ausgangsarylamin und gegebenenfalls Polyamin, letzteres vorzugsweise von der Art und Zusammensetzung der in der nachfolgenden Extraktionsstufe (C-4) abgetrennten Polyaminfraktion.

In Abstimmung mit der Zusammensetzung des gegebenenfalls modifizierten ausreagierten Reaktionsgemisches (01) wird sowohl bei der einstufigen als auch bei der mehrstufigen Ausführung der Verfahrensstufe (C-3) die zugeführte organische Phase (02) so in der Menge bemessen und in ihrer Zusammensetzung eingestellt, daß sich das zugeführte Polyamin in einem weiten Bereich auf die resultierende organische Phase (03) und die resultierende wäßrige Phase (04) in kontrollierter Weise selektiv und mengenmäßig verteilt und die unterschiedliche Zusammensetzung der in den beiden Phasen enthaltenen Polyaminfraktionen im Rahmen des in der Verfahrensstufe (C-3) Erreichbaren gezielt eingestellt wird.

Gemäß der ersten Variante wird die organische Phase (03) zur Gewinnung und Isolierung der in ihr enthaltenen Produktfraktion, mit ihrer vom eigentlichen Kondensationsprodukt unter Umständen stark verschiedenen Zusammensetzung, in ihrer Gesamtheit destillativ aufgearbeitet.

Die die Extraktionsstufe (C-3) verlassende organische Phase (03) enthält unter anderem noch geringe Mengen an Säure, im allgemeinen und in Abhängigkeit von den Verfahrensparametern in der Extraktionsstufe (C-3) zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, die vorteilhaft vor der destillativen Aufarbeitung des Mengenstromes (03) entfernt werden.

Im einfachsten Fall geschieht dies durch Neutralisation mit überschüssigen, verdünnten wäßrigen Basen, beispielsweise verdünnter Natronlauge. Bevorzugt wird jedoch das Herauswaschen der Säure bzw. ihrer Ammoniumsalze aus der organischen Phase mit Wasser, so daß gegebenenfalls nur noch verbleibende Spuren durch Kontakt mit verdünnter Natronlauge oder mit Hilfe eines Ionentauschers entfernt werden.

Das eingesetzte Waschwasser wird unter Einschaltung des Wasserverdampfers (C-6) dem wäßrigen Säurekreislauf entzogen und diesem nach Durchlaufen der Waschstufe(n) mitsamt der Säure an verfahrensmäßig geeigneter Stelle wieder zugesetzt.

Die organische Phase (03) wird, gegebenenfalls nach Durchlaufen der Säurewaschstufe (D-1) und/oder der Sicherheitsneutralisationsstufe (D-2), in eine vorzugsweise zweistufige Destillationsstufe (D-3), (D-4) überführt.

In der ersten Destillationsstufe (D-3) wird ein Destillat (05) abgetrennt, welches die Hauptmenge, vorzugsweise nahezu die Gesamtmenge, des in (03) enthaltenen hydrophoben Lösungsmittels neben einem Teil des in ihr enthaltenen Ausgangsarylamins umfaßt. Im allgemeinen enthält das Destillat <50% Ausgangsarylamin, vorzugsweise 15–30%.

In der letzten Destillationsstufe (D-4) wird das verbliebene Ausgangsarylamin, gegebenenfalls neben der Restmenge des hydrophoben Lösungsmittels, als Destillat (06) von dem als Destillationssumpf anfallenden und im Verfahrensprodukttank (Z-1) gesammelten ersten Teilprodukt (07) abgetrennt. Im allgemeinen enthält das Destillat (06) <50% hydrophobes Lösungsmittel, vorzugsweise <30%, gegebenenfalls wird in (D-4) als Destillat (06) ein weitgehend von hydrophobem Lösungsmittel befreites Ausgangsarylamin gewonnen.

Das entsprechende zweite Verfahrensteilprodukt befindet sich in der die Extraktionsstufe (C-3) verlassenden wäßrigen Phase (04).

Die in der Extraktionsstufe (C-3) anfallende wäßrige Phase (04) wird, gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser zur Absenkung der Molarität und/oder Ausgangsarylamin zur Absenkung des Protonierungsgrades, der mehrstufig arbeitenden Extraktionsstufe (C-4) zugeführt und mit Hilfe der organischen Phase (08) im Gegenstrom bei 80–110°C extrahiert. Dabei wird das Polyamin weitgehend im Austausch gegen Ausgangsarylamin in die organische Phase (09) überführt.

Die Molarität der in (C-4) eingesetzten wäßrigen Phase ist in der Regel <3, vorzugsweise <2,5.

Der Protonierungsgrad der in (C-4) eingesetzten wäßrigen Phase ist im allgemeinen <60%, vorzugsweise von 25% bis 50%.

Als Extraktionsmittel (08) dient ein Gemisch aus hydrophobem Lösungsmittel und Ausgangsarylamin, welches in der Regel aus den Destillatfraktionen der Aufarbeitungsstufe (E) und Ausgangsarylamin aus Vorratsbehälter (A-1) zusammengesetzt wird.

Das Gewichtsverhältnis von Ausgangsarylamin zu Lösungsmittel liegt in (08) im allgemeinen zwischen 0,5 : 1 und 3 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 2 : 1 in Abhängigkeit von der Molarität der zugeführten wäßrigen Phase.

Das Gewichtsverhältnis von Extraktionsmittel (08) zu wäßriger Phase liegt im allgemeinen zwischen 0,3 : 1 und 3 : 1, vorzugsweise zwischen 0,7 : 1 und 2 : 1.

Die in (C-4) resultierende organische Phase (09) wird zumindest teilweise, gegebenenfalls nach Durchlaufen der Waschstufe (E-1) und/oder gegebenenfalls nach Entfernen von Säurespuren mit verdünnter Natronlauge (E-2), der Destillationsstufe (E-3) bzw. den Destillationsstufen (E-3), (E-4) zugeführt.

In der Aufarbeitungsstufe (E) erfolgt die Abtrennung des Destillationsrückstandes (12), der als zweites Teilprodukt in dem Verfahrensprodukttank (Z-2) gesammelt wird.

Der Destillationsteil der Aufarbeitungsstufe (E) kann beispielsweise aus einem einstufigen Verdampfer (E-3) bestehen, der neben dem Destillationsrückstand (12) ein Destillat (10) liefert.

Das Destillat (10) enthält in diesen Falle neben Ausgangsarylamin das gesamte hydrophobe Lösungsmittel aus (09) und wird nach Zusatz von Ausgangsarylamin aus Tank (A-1) als Extraktionsmittel (08) wiederverwendet.

Im besonders bevorzugten Fall der Kondensation von Anilin und Formaldehyd im Reaktionsteil zu den entsprechenden Polyaminen und demzufolge der Verwendung von Anilin als Ausgangsarylamin resultiert in der Extraktionsstufe (C-4) eine wäßrige Phase (13) mit einem Restgehalt an Polyamin von in der Regel <5 Gew.-%, vorzugsweise <3 Gew.-% und einem Protonierungsgrad von in der Regel 45% bis 70%, vorzugsweise 50% bis 65%.

Im einfachsten Fall der ersten Variante wird die den Umlagerungskatalysator enthaltende wäßrige Phase (13) zumindest teilweise in den Reaktionsteil recycliert und gegebenenfalls teilweise dem ausreagierten Reaktionsgemisch (01) nach beendeter Umlagerung und vor Eintritt in die Extraktionsstufe (C-3) zugesetzt.

In vielen Fällen erfordern die Reaktionsbedingungen im Hinblick auf das primäre Reaktionsprodukt für den Katalysatoreinsatz eine höhere Molarität als sie in der wäßrigen Phase (13) anfällt.

Grundsätzlich kann die Extraktion in der Stufe (C-4) auch noch bei einer höheren Molarität als in dem angegebenen Vorzugsbereich erfolgreich durchgeführt werden. Mit steigender Molarität im Reaktionsteil ist es jedoch vorteilhafter, die beiden Verfahrensabschnitte bezüglich ihrer Molarität durch Zugabe von Wasser voneinander unabhängig durchzuführen.

In diesem Fall wird der wäßrigen Phase (13) vor ihrer Wiederverwendung zumindest teilweise in der Verdampferstufe (C-6) destillativ Wasser entzogen unter Bildung der wäßrigen Phase (15) mit einer entsprechend höheren Molarität für den Einsatz im Reaktionsteil und/oder in (C-3), gegebenenfalls im Gemisch mit wäßriger Phase (13).

Die der wäßrigen Phase entzogene Wassermenge muß dem wäßrigen Katalysatorkreislauf an geeigneter Stelle, spätestens jedoch vor Wiedereintritt der wäßrigen Phase in die Extraktionsstufe (C-4), wieder zugeführt werden.

Die Destillationsstufe (C-6) muß durchlaufen werden, wenn das bei der Kondensationsreaktion gebildete und das beispielsweise mit dem Formaldehyd als wäßrige Formalinlösung eingebrachte Wasser nicht an anderer Stelle und/oder auf andere Weise, beispielsweise über den Scheider (B-2), ausgeschleust wird und/oder wenn die recyclierte wäßrige Phase bei ihrer Wiederverwendung im Reaktionsteil mit einer höheren Molarität eingesetzt wird als es der in der Extraktionsstufe (C-4) resultierenden Molarität entspricht.

In den Fällen wo für die weitere Verwendung der wäßrigen Phasen (13) und/oder (15) ein höherer Protonierungsgrad, als der sich beim Verlassen der Extraktionsstufe (C-4) einstellende vorteilhaft und/oder erforderlich ist, werden die wäßrigen Phasen (13) und/oder (15) zumindest teilweise in einer nachgeschalteten Extraktionsstufe (C-5) einer organischen Phase (23) entgegengeführt, die im wesentlichen aus hydrophobem Lösungsmittel und gegebenenfalls Ausgangsarylamin besteht mit der Maßgabe, daß der Arylamingehalt stets kleiner ist als bei der in der Extraktionsstufe (C-4) eingesetzten organischen Phase (08).

Gebildet wird die organische Phase (23) im wesentlichen aus zumindest einem Teil der ersten Destillatfraktion (10). Der Arylamingehalt der organischen Phase (23) liegt vorzugsweise bei <30 Gew.-%, gegebenenfalls kann der Arylamingehalt von (23) bis <3 Gew.-% betragen.

Während zur Bildung der organischen Phase (08) das Destillat aus einer einstufigen Destillation verwendet werden kann, erfordert die Bildung der organischen Phase (23) für die gegebenenfalls nachgeschaltete Extraktionsstufe (C-5) in der Regel eine wenigstens zweistufige Destillation im Rahmen der Aufarbeitungsstufe (E).

Lediglich bei höheren Polyamingehalten in der aufzuarbeitenden organischen Phase (09) fallen auch bei einstufiger Destillation Gesamtdestillate an, deren Arylamindefizit eine begrenzte Wirksamkeit als Extraktionsmittel in einer nachgeschalteten Extraktionsstufe (C-5) hat.

Die in (C-5) resultierende wäßrige Phase (14) weist einen höheren Protonierungsgrad auf als die eingesetzte wäßrige Phase, gegebenenfalls bis 100%. Die der wäßrigen Phase (14) fehlende Arylaminmenge muß dem

wäßrigen Kreislauf an geeigneter Stelle, spätestens jedoch vor Wiedereintritt der wäßrigen Phase in den Extraktor (C-4) wieder zugeführt werden.

Die in (C-5) resultierende organische Phase (24) ist entsprechend an Arylamin angereichert, in der Regel aber mit einem Gehalt von <1% praktisch frei von Polyamin und wird vorzugsweise zur Bildung der organischen Phase (08) verwendet.

Die Zuführung von Ausgangsarylamin zum Reaktionsgeschehen erfolgt außer über die wäßrige Phase (13) und/oder (14) und/oder (15) gegebenenfalls in reiner Form aus dem Vorratsbehälter (A-1) und/oder in Form der Destillatfraktionen insbesondere (06) und gegebenenfalls (05). Bei der Durchführung der Kondensationsreaktion unter Vorschaltung einer Aminalvorstufe (B-1), in welcher wenigstens ein Teil des Formaldehyds zur Umsetzung gebracht wird, wird das benötigte Ausgangsarylamin vorzugsweise aus Behälter (A-1) und/oder in Form der Destillatfraktionen (06) und gegebenenfalls (05) entnommen.

Für die Zufuhr von Ausgangsarylamin in den sauren Teil des Reaktionsablaufes in den Reaktoren (B-3) und (B-4) eignen sich außer den genannten Mengenströmen auch die in den gegebenenfalls vorhandenen Extraktionsstufen (C-5) anfallende organische Phase (24).

Die Vielzahl der Verwendungsformen, in welchen der Katalysator und das Ausgangsarylamin den Reaktionsgeschehen zugeführt werden können, gestatten es, auch die chemischen Reaktionsparameter in einem weiten Bereich flexibel zu variieren und für ein breites Produktspektrum zu optimieren.

Mit dieser ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich bereits beachtliche Trennleistungen bei der Fraktionierung von Polyamingemischen in Kombination mit ihrer Herstellung erzielen und zahlreiche Trennprobleme zufriedenstellend lösen.

Insbesondere im zweiten Verfahrensteilprodukt (12) kann die Abreicherung der im ersten Teilprodukt (07) bevorzugt angereicherter Komponenten je nach Wahl der Verfahrensparameter in unterschiedlicher Weise gezielt variiert und bei mehrstufiger Ausführung gegebenenfalls maximiert werden, so daß die entsprechenden Komponenten gegebenenfalls nahezu vollständig aus dem zweiten Verfahrensteilprodukt (12) abgetrennt werden.

Demzufolge finden sich diese Komponenten gegebenenfalls nahezu vollständig im ersten Teilprodukt (07) in angereicherter Form wieder. Dieser relativen Aufkonzentrierung ist jedoch bei der Verfahrensdurchführung gemäß erster Verfahrensvariante eine Obergrenze gesetzt, die sich durch Gleichgewichtseinstellung in der Verfahrensstufe (C-3) zwischen dem zugeführten, das primäre Polyamingemisch enthaltenden Mengenstrom (01) und der resultierenden, das erste Teilprodukt (07) enthaltenden organischen Phase (03) unter den jeweiligen Verfahrensparametern ergibt.

Durch diese einseitige Begrenzung bei der qualitativen Fraktionierung auf der Seite des ersten Teilproduktes (07) bleibt das zweite Teilprodukt (12) bei der quantitativen Fraktionierung, d. h. bei der Ausbeute, unter dem möglichen Maximum.

In dieser Hinsicht leistungsfähiger ist eine zweite Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, die sich von der ersten Variante dadurch unterscheidet, daß die in der Verfahrensstufe (C-3) resultierende organische Phase (03) nicht direkt der Aufarbeitungsstufe (D) zugeführt wird, sondern zumindest als Teilmenge vorher in einer vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) einer wäßrigen Phase, enthaltend Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls geringe Mengen an Polyamin, entgegengeführt.

Die wäßrige Phase wird gebildet aus zumindest einer Teilmenge des wäßrigen Mengenstromes (13) und/oder zumindest aus Teilmengen der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15).

Die Verfahrensstufe (C-2) wird vorzugsweise mehrstufig durchgeführt. Mit einstufiger Durchführung kann bereits eine verbesserte Anreicherung erzielt werden, aber erst die Mehrstufigkeit eröffnet die Möglichkeit, die qualitative Fraktionierung, d. h. die relative Anreicherung der im ersten Teilprodukt (07) enthaltenen Komponenten gezielt weiter zu erhöhen und gegebenenfalls zu maximieren.

Der Polyamingehalt der resultierenden organischen Phase (18) ist niedriger als der der eingesetzten organischen Phase (03). Für das über die Verfahrensstufe (C-2) abgetrennte, höher qualifizierte erste Teilprodukt (07), resultiert somit bei der Aufarbeitung der organischen Phase (18) in der Aufarbeitungsstufe (D) ein höherer spezifischer Energieaufwand.

Die in der Verfahrensstufe (C-2) anfallende wäßrige Phase (19) wird der Verfahrensstufe (C-3) zugeführt.

Für das zweite Teilprodukt (12) resultiert bei gleicher Zusammensetzung, wie gemäß erster Variante, eine der Menge nach verbesserte Ausbeute.

Eine dritte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens unterscheidet sich von der ersten Variante dadurch, daß man eine Teilmenge (Mengenstrom 20)) der in der Verfahrensstufe (C-3) resultierenden organischen Phase (03), in einer vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) einer wäßrigen Phase, enthaltend Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls geringe Mengen an Polyamin entgegenführt.

Die wäßrige Phase wird gebildet aus zumindest einer Teilmenge des wäßrigen Mengenstromes (13) und/oder zumindest aus Teilmengen der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15). Letztere werden in zahlreichen Fällen bevorzugt eingesetzt, wenn sie zur Verfügung stehen.

Die Verfahrensstufe (C-1) wird in der Regel mehrstufig durchgeführt und die eingesetzte wäßrige Phase wird dabei mengenmäßig so bemessen, daß das in der zugeführten organischen Phase (20) enthaltende Polyamin zumindest weitgehend, gegebenenfalls praktisch quantitativ in die resultierende wäßrige Phase (21) übergeht.

Die wäßrige Phase (21) kann sowohl insgesamt oder in Teilmengen dem Reaktionsteil als Katalysatorträger an geeigneter Stelle vor Beendigung der Umlagerungsreaktion, oder dem ausreagierten Reaktionsgemisch (01) nach Beendigung der Umlagerungsreaktion, d. h. der Extraktionsstufe (C-3), zugeführt werden.

Zugabe zum Reaktionsgemisch vor Beendigung der Umlagerungsreaktion hat zur Folge, daß die Ausbeute an dem ersten Verfahrensteilprodukt (07) für ein gegebenes relatives Anreicherungs-niveau mengenmäßig reduziert

wird, bezogen auf die vom gebildeten primären Reaktionsprodukt theoretisch mögliche Menge.

Im Grenzfall ist es möglich, das gesamte erste Verfahrensteilprodukt (07) auf dem Wege über die Verfahrensstufe (C-1) und die wäßrige Phase (21) in die Reaktion zurückzuführen und zur Reaktion zu bringen, so daß nur das "zweite" Verfahrensteilprodukt als alleiniges, vom primären Reaktionsprodukt in seiner Zusammensetzung als deutlich abweichendes Verfahrensendprodukt, isoliert wird.

Zugabe zum ausreagierten Reaktionsgemisch (01), d. h. zur Verfahrensstufe (C-3) bewirkt, daß, gemessen an der ersten Verfahrensvariante, eine höhere relative Anreicherung im ersten Verfahrensteilprodukt (07), d. h. eine bessere qualitative Fraktionierung erreicht wird.

Die in der Verfahrensstufe (C-1) resultierende organische Phase (22) kann ebenfalls insgesamt oder in Teilmengen sowohl dem Reaktionsgemisch an geeigneter Stelle vor Beendigung der Umlagerungsreaktion, als auch dem ausreagierten Reaktionsgemisch (01) zugesetzt werden. In beiden Fällen ist es in der Regel ausreichend, wenn die organische Phase (22) weitgehend an Polyamin verarmt oder wenigstens in ihrem Polyamingehalt deutlich reduziert anfällt.

In der bei einer weitgehenden Verarmung an Polyamin verbliebenen Polyaminrestgehalten sind neben unvollständig umgelagerten Polyaminkomponenten insbesondere auch die Komponenten vom 2,2'-Diamino-diphenylmethantyp angereichert, deren Rückverschneidung und Weiterreaktion in der Regel für die Verfahrensendprodukte vorteilhaft ist.

Bei Zugabe zum Reaktionsgemisch in Reaktor (B-1), d. h. im katalysatorfreien Bereich der Reaktion hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die organische Phase (22) über eine Waschstufe nach Art der Verfahrensstufen (D-1) und (E-2) im weitgehend säurefreien Zustand zu recycalisieren. Bei Zugabe zum Reaktionsgemisch in den Reaktoren (B-3) und/oder (B-4) ist ein solcher Schritt nicht erforderlich.

Ebenso eignet sich eine an Polyamin weitgehend verarmte organische Phase dazu, durch Zugabe zum ausreagierten Reaktionsgemisch dessen Polyamingehalt vor Eintritt in die Verfahrensstufe (C-3) auf ein für diese Verfahrensstufe besser geeigneten Wert zu reduzieren.

Eine nahezu von Polyamin befreite organische Phase (22) kann darüberhinaus als Extraktionsmittel oder zumindest als Teil des Extraktionsmittelstromes (02) in der Extraktionsstufe (C-3) verwendet werden.

Die Verwendung einer solchen von Polyamin befreiten organischen Phase (22) zumindest als Teil des Extraktionsmittelstromes (08) in der Extraktionsstufe (C-4) ist ebenfalls möglich wird aber weniger bevorzugt.

Die Verwendung im Rahmen der Mengenströme (02) und/oder (08) erfordert in der Regel Polyaminrestgehalte von deutlich < 1 Gew.-% vorzugsweise < 0,3 Gew.-%.

Bei einer vierten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die bei der ersten, zweiten und dritten Variante beschriebenen Arbeitsweisen miteinander kombiniert. Außer der simplen Addition der Verfahrensstufen in der Art, daß sowohl eine erste vorgeschaltete Extraktionsstufe (C-2) als auch gleichzeitig parallel die weitere Extraktionsstufe (C-1) in der beschriebenen Weise so mit den Extraktionsstufen (C-3) und (C-4) verbunden werden, daß sich auch die resultierenden Vorteile ergänzen, ergeben sich zusätzliche, vorteilhafte Ausführungsformen.

Eine solche besteht beispielsweise darin, daß die in der Verfahrensstufe (C-3) resultierende organische Phase (03) aufgeteilt wird und der Teilmengenstrom (17) der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) und der Teilmengenstrom (20) der weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) zugeführt wird. Die in (C-1) resultierende wäßrige Phase (21) wird der Extraktionsstufe (C-2) zugeführt und kann dabei zumindest teilweise die Zufuhr von wäßriger Phase, gebildet aus zumindest einer Teilmenge von Mengenstrom (13) und/oder den gegebenenfalls vorhandenen Mengenströmen (14) und (15), substituieren.

Dabei ist es vorteilhaft, die Zugabe der beiden unterschiedlichen wäßrigen Mengenströme funktionsmäßig zu trennen, indem man in der aus Sicht der zugeführten wäßrigen Phase ersten Stufe von (C-2) zunächst einen polyaminarmen wäßrigen Mengenstrom, gebildet aus Mengenstrom (13) und/oder (14) und/oder (15), und in einer späteren, frühestens der zweiten Stufe von (C-2), noch zusätzlich den polyaminhaltigen Mengenstrom (21) zuführt.

Gegebenenfalls ist es technisch sinnvoll, die Verfahrensstufe (C-2) auch apparativ in zwei Teilstufen aufzutrennen, beispielsweise eine Mischer-Scheidereinheit für eine erste Teilstufe (C-2.1) und einen mehrstufig arbeitenden Extraktor für eine zweite Teilstufe (C-2.2).

Bei dieser Arbeitsweise enthält die resultierende organische Phase (18) eine Polyaminfraktion, die in ihrer relativen Anreicherung gegebenenfalls maximiert werden kann und gegenüber der zweiten Variante mit einem höheren, für die Energiebilanz des Verfahrens günstigeren Polyamingehalt in (18) anfällt.

Besteht die in der Stufe (C-2) eingesetzte wäßrige Phase ausschließlich aus Mengenstrom (21) unter Verzicht auf die Mitverwendung polyaminarmer wäßriger Phase, dann resultiert in (C-2) eine organische Phase (18), die zwar eine im Vergleich zur eingesetzten organischen Phase (03) deutlich relativ angereicherte Polyaminfraktion enthält, bei einem für die Energiebilanz günstigeren Polyamingehalt jedoch ist die Maximierung der relativen Anreicherung in diesem Falle grundsätzlich nicht möglich.

Eine bessere, gegebenenfalls maximale relative Anreicherung in der ersten Polyaminfraktion (07) bei einem gleichzeitig energetisch günstigen Polyamingehalt in der organischen Phase (18) wird erst dadurch erreicht, daß man die in der Verfahrensstufe (C-3) resultierende organische Phase (03) zumindest teilweise, vorzugsweise insgesamt als Mengenstrom (17) der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) zuführt, und von der resultierenden organischen Phase (18) eine Teilmenge abtrennt, diese als Mengenstrom (20) der Extraktionsstufe (C-1) und den daraus resultierenden wäßrigen Mengenstrom (21) wieder der Extraktionsstufe (C-2) zuführt.

Beispiel 1

(Variante 2)



In einem aus zwei hintereinandergeschalteten Rührkesseln bestehenden Reaktor (B-1) wird 30%ige wäßrige Formaldehydlösung (2,1 kg/h) mit Anilin (ca. 4,7 kg/h) bei 80–90°C zur Reaktion gebracht.

In dem anschließenden Scheider (B-2) wird die wäßrige Phase abgetrennt und als Abwasser im Abwassersammelbehälter (Z-3) gesammelt.

Die organische Phase wird in einem zweiten aus drei Rührkesseln bestehenden Reaktor (B-3) mit dem wäßrigen Mengenstrom (15) vermischt und anschließend unter Rühren und Kühlen bei 40°C mit weiterer 30%iger wäßriger Formaldehydlösung (0,7 kg/h) zur Reaktion gebracht. In den nachfolgenden Kesseln wird die Reaktionstemperatur stufenweise bis auf ca. 100°C gesteigert.

In einem weiteren, ebenfalls aus vier Rührkesseln bestehenden Reaktor (B-4) wird die Temperatur unter dem Eigendruck des Systems stufenweise bis auf 150°C angehoben.

Nach dem Abkühlen auf ca. 95°C wird das ausreagierte Reaktionsgemisch mit dem Waschwasser aus der Waschstufe (D-1) versetzt (ca. 1,5 kg/h) und als Mengenstrom (01) zusammen mit Mengenstrom (19) in der mehrstufig arbeitenden Extraktionskolonne (C-3), der organischen Phase (02) entgegengeführt, die aus der Hauptmenge (8,4 kg/h) des Destillatmengenstromes (05) und einer Teilmenge (1,5 kg/h) der in der nachfolgenden Extraktionsstufe (C-4) resultierenden organischen Phase (09) gebildet wird.

Die in der Stufe (C-3) resultierende organische Phase (03) wird als Mengenstrom (17) in einer vorgeschalteten, mehrstufig wirkenden Extraktionskolonne (C-2) einer wäßrigen Phase entgegengeführt, bestehend aus einem Teilstrom (7,2 kg/h) des wäßrigen Mengenstroms (13).

Die in (C-2) resultierende organische Phase (18) wird als Mengenstrom (03) anschließend in einer ca. dreistufigen Waschkolonne (D-1) mit ca. 1,5 kg/h abdestillierten Wasser aus (C-6) gewaschen. Das Waschwasser wird Mengenstrom (01) zugesetzt. Die nahezu säurefreie organische Phase wird zur Sicherheit in einer einstufigen Mischer-Scheiderstufe (D-2) mit überschüssiger 5%iger wäßriger Natronlauge behandelt und danach destillativ aufgearbeitet.

In einer zweistufig arbeitenden Destillationsapparatur wird in der ersten Stufe (D-3) ein anilinarms Destillat Mengenstrom (05) (ca. 9,2 kg/h) gewonnen, welches praktisch das gesamte hydrophobe Lösungsmittel (o-Xylol) aus (03) thält und einen Anilingehalt von ca. 25 Gew.-% hat. In einer letzten Destillationsstufe (D-4) wird als Destillat im vorliegenden Fall praktisch lösungsmittelfreies (< 1 Gew.-% Xylol) Anilin als Mengenstrom (06) (ca. 1,63 kg/h) gewonnen.

Als Destillationsrückstand fällt das erste Verfahrensteilprodukt als Mengenstrom (07) (ca. 1,08 kg/h) an, und wird im Produktbehälter (Z-1) gesammelt.

Die in der Extraktionsstufe (C-2) resultierende wäßrige Phase (ca. 8,9 kg/h) wird als Mengenstrom (19) der Verfahrensstufe (C-3) zugeführt.

Die in der Extraktionsstufe (C-3) als Mengenstrom (04) resultierende wäßrige Phase (ca. 13,1 kg/h) wird mit dem Waschwasser aus der Waschstufe (E-1) versetzt (ca. 1,8 kg/h) und anschließend in der mehrstufig wirkenden Extraktionskolonne (C-4) im Gegenstrom extrahiert. Als Extraktionsmittel wird der Mengenstrom (08) eingesetzt (19,8 kg/h).

Mengenstrom (08) wird gebildet aus dem Destillat der im vorliegenden Fall einstufig arbeitenden Destillationsstufe (E-3), Anilin (ca. 1,4 kg/h) aus Behälter (A-1) und einer Teilmenge (0,8 kg/h) vom Mengenstrom (05).

Die in (C-4) resultierende organische Phase (09) wird nach dem Abtrennen eines der vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-3) zugeführten Teilstromes (1,5 kg/h) in einer dreistufigen Waschkolonne (E-1) mit (ca. 1,8 kg/h) abdestillierten Wasser aus (C-6) gewaschen. Das Waschwasser wird dem Mengenstrom (04) zugesetzt. Die nahezu säurefreie organische Phase wird zur Sicherheit in einer einstufigen Mischer-Scheiderstufe (E-2) mit überschüssiger 5%iger wäßriger Natronlauge behandelt und danach destillativ aufgearbeitet.

In einer einstufig arbeitenden Destillationsapparatur (E-3) fällt das gesamte hydrophobe Lösungsmittel und Anilin als Destillatgemisch (10) an (ca. 17,6 kg/h), das zur Bildung des Extraktionsmittels (08) verwendet wird. Als Destillationsrückstand verbleibt das zweite Verfahrensteilprodukt, welches als Mengenstrom (12) (ca. 3,68 kg/h) in Produktbehälter (Z-2) gesammelt wird.

Die in der Extraktionsstufe (C-4) resultierende weitgehend polyaminfreie (< 2 Gew.-% Polyamin) wäßrige Phase (Mengenstrom 13) (ca. 18,6 kg/h) wird aufgeteilt in einen Teilstrom (7,2 kg/h) der mit unveränderter Zusammensetzung der vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) zugeführt wird und den Rest (ca. 11,4 kg/h), aus dem in der Wasserdestillationsstufe (C-6) Wasser (ca. 3,9 kg/h) abdestilliert werden. Die Hauptmenge wird auf die Waschstufen (D-1) (1,5 kg/h) und (E-1) (1,8 kg/h) verteilt, der Rest des abdestillierten Wassers wird dem Abwasserbehälter (Z-3) zugeführt.

Die aufkonzentrierte wäßrige Phase wird als Mengenstrom (15) (ca. 7,5 kg/h) in die Stufe (B-3) des Reaktionsteils zurückgeführt.



5

10

15

20

25

Beispiel 1 (Variante 2)	1.Verfahrensteil produkt (07)		2.Verfahrensteil produkt (12)	
	Gew.% abs. rel.(100%)		Gew.% abs. rel.(100%)	
Summe 2-Kern	63,1	100	68,4	100
2,2'-MDA	1,0	1,58	< 0,1	—
2,4'-MDA	29,8	47,23	0,4	0,58
4,4'-MDA	31,6	50,08	68,0	99,42
N-Methyl-4,4'-MDA	0,7	1,11	< 0,1	—
Summe 3-Kern	23,9	100	20,9	100
Komp. A	0,3	1,26	< 0,2	—
Komp. B/C	11,6	48,54	0,3	1,44
Komp. D	12,0	50,21	20,6	98,56
Summe 4-Kern	9,3	—	7,7	—
Summe (GC)	96,3	—	97,0	—

30

Mengenstrom (15)	90 g	Polyamin
(7,45 kg/h)	2850 g	Anilin
	714 g	Chlorwasserstoff
	3800 g	Wasser

35

40

45

Bei der Phosgenierung unter Standardbedingungen zeigte sich, daß bezogen auf die vom Primärprodukt abgeleiteten Isocyanate als Standard, die vom ersten Teilprodukt (07) abgeleiteten Isocyanate höhere Werte bei den hydrolysierbaren Chlorfunktionen aufweisen als der Standard, während bei dem vom zweiten Teilprodukt (12) abgeleiteten Isocyanaten die Chlorfunktionen außerordentlich niedrig sind. Das gilt sowohl für das abdestillierte Monomerisocyanat, welches bereits bei einfacher Destillation als > 99%iges 4,4-Diisocyanato-diphenylmethan gewonnen werden kann, als auch für die als Destillationsrückstand anfallenden Polymerisocyanate.

Ein bezüglich hydrolysierbare Chlorfunktionen ebenso überraschend günstiges Ergebnis resultiert für die aus dem zweiten Teilprodukt (12) abgeleiteten kernhydrierten Isocyanate, insbesondere für das Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, unabhängig davon, ob das zweite Teilprodukt insgesamt oder eine davon abdestillierte Zweikernfraktion der Kernhydrierung unterworfen wird.

#### Patentansprüche

50

55

60

65

1. Ein Verfahren zur Herstellung mit integrierter Fraktionierung und/oder Reinigung von aromatischen Polyamingemischen durch Umsetzung von Ausgangsarylammin oder Ausgangsarylammingemischen mit Carbonylverbindungen, insbesondere Formaldehyd, in Gegenwart von sauren Katalysatoren und in Gegenwart von Wasser zumindest im letzten Teil der Umlagerungsreaktion und gegebenenfalls unter Vorschaltung einer separaten "Aminalstufe" zur Bildung von N,N'-disubstituierten Kondensationsprodukten in Abwesenheit saurer Katalysatoren und gegebenenfalls in Gegenwart von hydrophobem Lösungsmittel in einer oder mehreren Stufen des Reaktionsgeschehens, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) das ausreagierte Reaktionsgemisch (01),

b) gegebenenfalls nach Zugabe von Ausgangsarylammin und/oder Wasser und/oder einer starken Säure in Form ihrer Ammoniumsalze von Ausgangsarylammin und gegebenenfalls Polyamin, die vorzugsweise in der Form der recyclierten wäßrigen Phase (13) und/oder (14) und/oder (15) eingesetzt wird, und

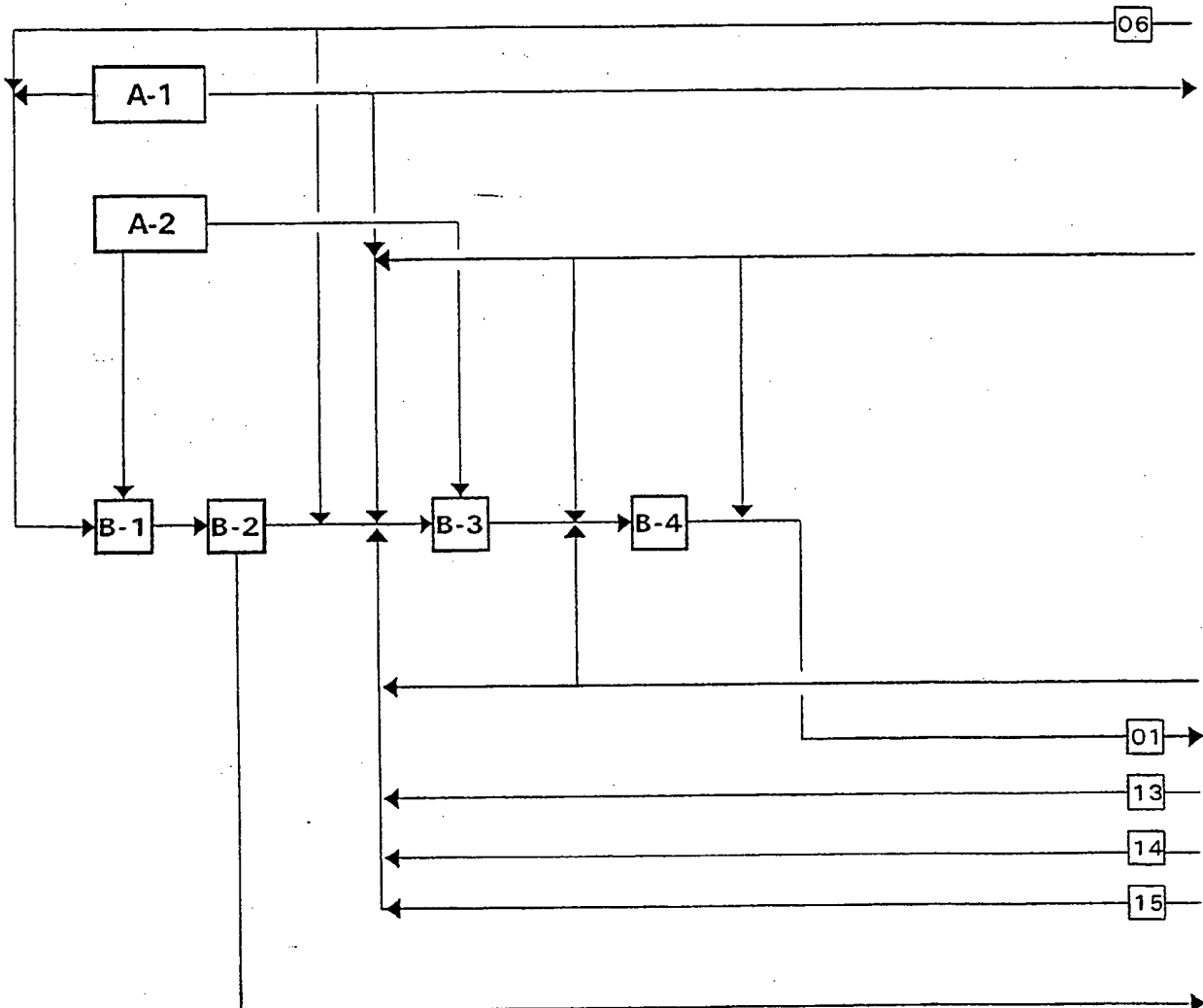
c) gegebenenfalls nach Zugabe von hydrophobem Lösungsmittel, welches Ausgangsarylammin und/oder Polyamine enthalten kann,

d) zumindest teilweise zunächst in einer ein- oder vorzugsweise mehrstufig arbeitenden Extraktionsstufe (C-3) einer organischen Phase (02), enthaltend hydrophobes Lösungsmittel, gegebenenfalls Ausgangsarylammin und gegebenenfalls Polyamin, entgegenführt, die mengenmäßig so bemessen und in ihrer Zusammensetzung so eingestellt ist, daß das der Verfahrensstufe (C-3) zugeführte Polyamin in einem weiten Bereich auf die resultierende organische Phase (03) und die resultierende wäßrige Phase

- (04) in kontrollierter Weise mengenmäßig verteilt und die unterschiedliche Zusammensetzung der dabei resultierenden Polyaminfraktionen eingestellt wird und die resultierende organische Phase (03),  
 e) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine erste vorgeschaltete Extraktionsstufe (C-2),  
 f) gegebenenfalls nach Abtrennung einer der weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) zugeführten Teilmenge (20),  
 g) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine erste vorgeschaltete Extraktionsstufe (C-2) und Abtrennung der einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) zugeführten Teilmenge (20) vor und/oder nach Durchlaufen der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2),  
 h) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine erste aus den beiden Teilstufen (C-21) und (C-22) bestehende insgesamt mindestens zweistufig wirkende Extraktionsstufe (C-2) unter Abtrennung der einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) zugeführten Teilmenge (20) vor und/oder nach Durchlaufen der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe,  
 i) über eine Wasch- und/oder Neutralisationsstufe in einer vorzugsweise mehrstufig arbeitenden Destillationsstufe (D-3), (D-4) in eine erste Destillatfraktion (05), enthaltend hydrophobes Lösungsmittel und gegebenenfalls Ausgangsarylamin, eine zweite Destillatfraktion (06), enthaltend Ausgangsarylamin und gegebenenfalls hydrophobes Lösungsmittel, und in einen Destillationsrückstand (07), bestehend im wesentlichen aus einer ersten Polyaminfraktion, auftrennt und die die Extraktionsstufe (C-3) verlassende wäßrige Phase (04),  
 k) gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser und/oder Ausgangsarylamin,  
 l) in eine mehrstufig arbeitende Extraktionsstufe (C-4) leitet, in welcher nach dem Prinzip der Gegenstromextraktion die Extraktion des Polyamins aus der zugeführten wäßrigen Phase mittels einer organischen Phase (08) erfolgt enthaltend hydrophobes Lösungsmittel, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls geringe Mengen an Polyamin, und die resultierende polyaminhaltige organische Phase (09) zumindest teilweise über eine Wasch- und/oder Neutralisationsstufe (D-2) in einer gegebenenfalls mehrstufig arbeitenden Destillationsstufe (D) in zumindest eine Destillatfraktion (10) enthaltend hydrophobes Lösungsmittel und Ausgangsarylamin, und in einen Destillationsrückstand (12), bestehend im wesentlichen aus einer zweiten Polyaminfraktion, auftrennt und die resultierende, weitgehend von Polyamin befreite wäßrige Phase (13),  
 m) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine Wasserverdampfungsstufe (C-6) unter destillativem Entzug von Wasser und/oder  
 n) gegebenenfalls zumindest teilweise über eine nachgeschaltete Extraktionsstufe (C-5) unter Entzug von Amin und Erhöhung des Protonierungsgrades,  
 o) wiederverwendet, indem man den Mengenstrom (13) und/oder die gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15) zumindest teilweise als Katalysatorlösung in das Reaktionsgeschehen zurückführt und einen gegebenenfalls nicht zurückgeführten Rest dem ausreagierten Reaktionsgemisch gemäß b) und/oder den gegebenenfalls vorgeschalteten Extraktionsstufen (C-2) und/oder (C-1) gemäß e) bis h) zuführt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 m) der in der Extraktionsstufe (C-4) anfallenden an Polyamin verarmten wäßrigen Phase (13) und/oder der in der Extraktionsstufe (C-5) anfallenden an Arylamin verarmten wäßrigen Phase (14) zumindest teilweise vor ihrer Wiederverwendung in einer Wasserverdampfungsstufe (C-6) destillativ einen Teil des Wassers entzieht und eine Wassermenge, die dem bei der Kondensationsreaktion gebildeten Wasser und dem gegebenenfalls mit den Ausgangsverbindungen, insbesondere der Carbonylverbindung eingebrachten Wassermenge entspricht, sofern sie nicht auf anderem Wege abgeführt wird, als Abwasser ausschleust und eine darüberhinaus abdestillierte Wassermenge dem wäßrigen Kreislauf an geeigneter Stelle, spätestens jedoch vor Eintritt der wäßrigen Phase in die Extraktionsstufe (C-4), gegebenenfalls nach Durchlaufen der Waschstufen (D-1) und/oder (E-1) wieder zusetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 n) die in der Extraktionsstufe (C-4) resultierende weitgehend von Polyamin befreite wäßrige Phase (13) vor oder nach Durchlaufen der gegebenenfalls vorhandenen Wasserverdampfungsstufe (C-6) zumindest teilweise in einer nachgeschalteten Extraktionsstufe (C-5) einer organischen Phase (23), enthaltend hydrophobes Lösungsmittel und gegebenenfalls Ausgangsarylamin entgegenführt, wobei der Amingehalt stets kleiner ist als bei der in der Extraktionsstufe (C-4) eingesetzten organischen Phase (08) und die resultierende, einen geringeren Amingehalt (= höheren Protonierungsgrad) als die eingesetzte wäßrige Phase aufweisende wäßrige Phase (14) zumindest teilweise in den Reaktionsablauf insbesondere in die erste Umlagerungsstufe (B-3) zurückführt.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 e) die in der Extraktionsstufe (C-3) anfallende organische Phase (03) zumindest teilweise als Mengenstrom (17) in einer ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) einer wäßrigen Phase entgegenführt, enthaltend im wesentlichen Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls geringe Mengen an Polyamin und gebildet zumindest aus Teilmengen des Mengenstromes (13) und/oder der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15), die mengenmäßig so bemessen und in ihrer Zusammensetzung so eingestellt ist, daß das der Stufe (C-2) zugeführte Polyamin in einem weiten Bereich auf die resultierende organische Phase (18) und die resultierende wäßrige Phase (19) in kontrollierter Weise mengenmäßig verteilt und die unterschiedliche Zusammensetzung der dabei resultierenden Polyaminfraktionen eingestellt wird und die resultierende wäßrige Phase (19) der Extraktionsstufe (C-3) und die resultierende organische Phase (18) gemäß i) der Aufarbeitungsstufe (D) zuführt.

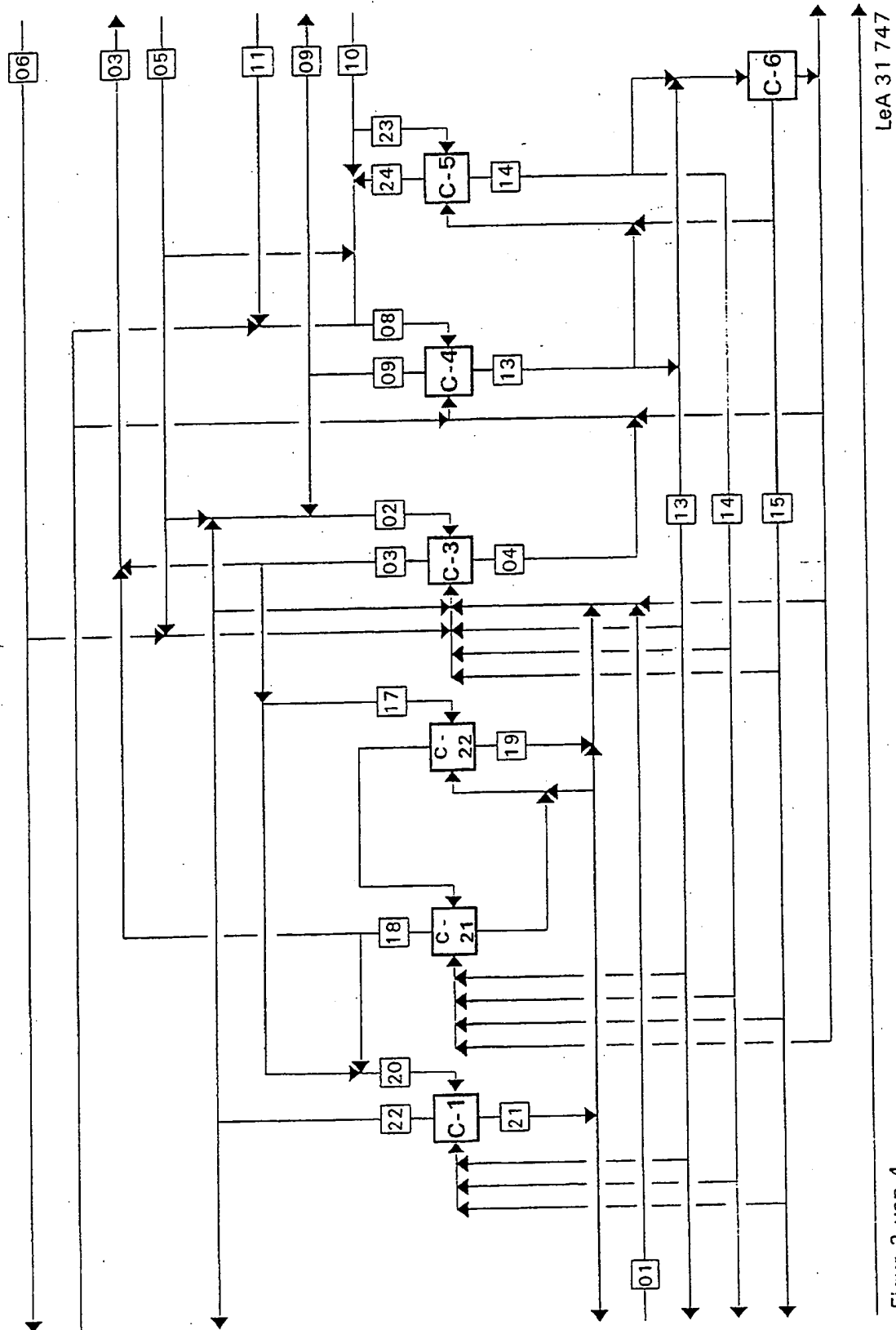
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 f) einer als Mengenstrom (20) bezeichneten Teilmenge der in der Extraktionsstufe (C-3) anfallenden organischen Phase (03) in einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) eine wäßrige Phase entgegenführt, enthaltend im wesentlichen Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls geringe Mengen an Polyamin und gebildet zumindest aus Teilmengen des Mengenstromes (13) und/oder der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15), die so bemessen ist, daß das in der zugeführten organischen Phase (20) enthaltene Polyamin weitgehend, gegebenenfalls praktisch quantitativ in die resultierende wäßrige Phase (21) überführt wird, die man der Extraktionsstufe (C-3) zuführt und die resultierende, weitgehend von Polyamin befreite organische Phase (22), dem Reaktionsgemisch vor oder nach Beendigung der Reaktion zusetzt und/oder als Teil des in der Extraktionsstufe (C-3) eingesetzten Extraktionsmittels (02) verwendet.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 g) die in der Extraktionsstufe (C-3) anfallende organische Phase (03) zumindest teilweise in einer ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) einer wäßrigen Phase, enthaltend Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls Polyamin und gebildet aus zumindest Teilmengen des Mengenstromes (13) und/oder der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15) und/oder vorzugsweise aus zumindest einer Teilmenge der in einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) anfallenden wäßrigen Phase (21) entgegenführt, die mengenmäßig so bemessen und in ihrer Zusammensetzung so eingestellt ist, daß das der Stufe (C-2) zugeführte Polyamin in einem weiten Bereich auf die resultierende organische Phase (18) und die resultierende wäßrige Phase (19) in kontrollierter Weise mengenmäßig verteilt und die unterschiedliche Zusammensetzung der dabei resultierenden Polyaminfraktionen eingestellt wird und man die resultierende wäßrige Phase (19) der Extraktionsstufe (C-3) und die resultierende organische Phase (18) zumindest teilweise gemäß i) der Aufarbeitungsstufe (D) zuführt, und gleichzeitig in einer weiteren vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-1) einer polyaminhaltigen organischen Phase (20), gebildet aus einer Teilmenge der in der Extraktionsstufe (C-3) anfallenden organischen Phase (03) und/oder einer Teilmenge der in der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) anfallenden organischen Phase (18) eine wäßrige Phase entgegenführt, enthaltend Wasser, eine starke Säure in Form ihrer Ammoniumsalze, Ausgangsarylamin und gegebenenfalls Polyamin und gebildet aus zumindest Teilmengen des Mengenstromes (13) und/oder der gegebenenfalls vorhandenen Mengenströme (14) und/oder (15), die so bemessen ist, daß das in der zugeführten organischen Phase (20) enthaltene Polyamin weitgehend, gegebenenfalls praktisch quantitativ in die resultierende wäßrige Phase (21) überführt wird und man diese zumindest teilweise der ersten vorgeschalteten Extraktionsstufe (C-2) zuführt und die resultierende weitgehend an Polyamin verarmte organische Phase (22) dem Reaktionsgemisch vor oder nach Beendigung der Reaktion zusetzt und/oder als Teil des in der Extraktionsstufe (C-3) eingesetzten Extraktionsmittels (02) verwendet.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 h) in der wenigstens zweistufig, vorzugsweise mehrstufig wirkenden Extraktionsstufe (C-2) der organischen Phase (17) zunächst in der aus Sicht der zugeführten wäßrigen Phase ersten Stufe einen polyaminarmen Teilstrom der wäßrigen Phase, gebildet aus zumindest einer Teilmenge von Mengenstrom (13) und/oder den gegebenenfalls vorhandenen Mengenströmen (14) und/oder (15) und frühestens in der zweiten, gegebenenfalls in der letzten Stufe zusätzlich den Rest der wäßrigen Phase in Form der polyaminhaltigen wäßrigen Phase (21) entgegenführt.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Arylamin vorzugsweise die bei der Kondensation mit Formaldehyd eingesetzten Ausgangsarylamine verwendet.
9. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 erzeugten Fraktionen zur Herstellung der entsprechenden aromatischen Polyisocyanatgemische und zur Herstellung von Polyurethankunststoffen.
10. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 erzeugten Fraktionen zur Herstellung entsprechender kernhydrierter Polyamine oder als Vernetzer und Epoxidhärter.
11. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 erzeugten Fraktionen zur Herstellung der entsprechenden aromatischen Polyisocyanatgemische und zur Herstellung von PU-Schaumstoffen oder als Lackrohstoffe, insbesondere die kernhydrierten Polyisocyanate.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen



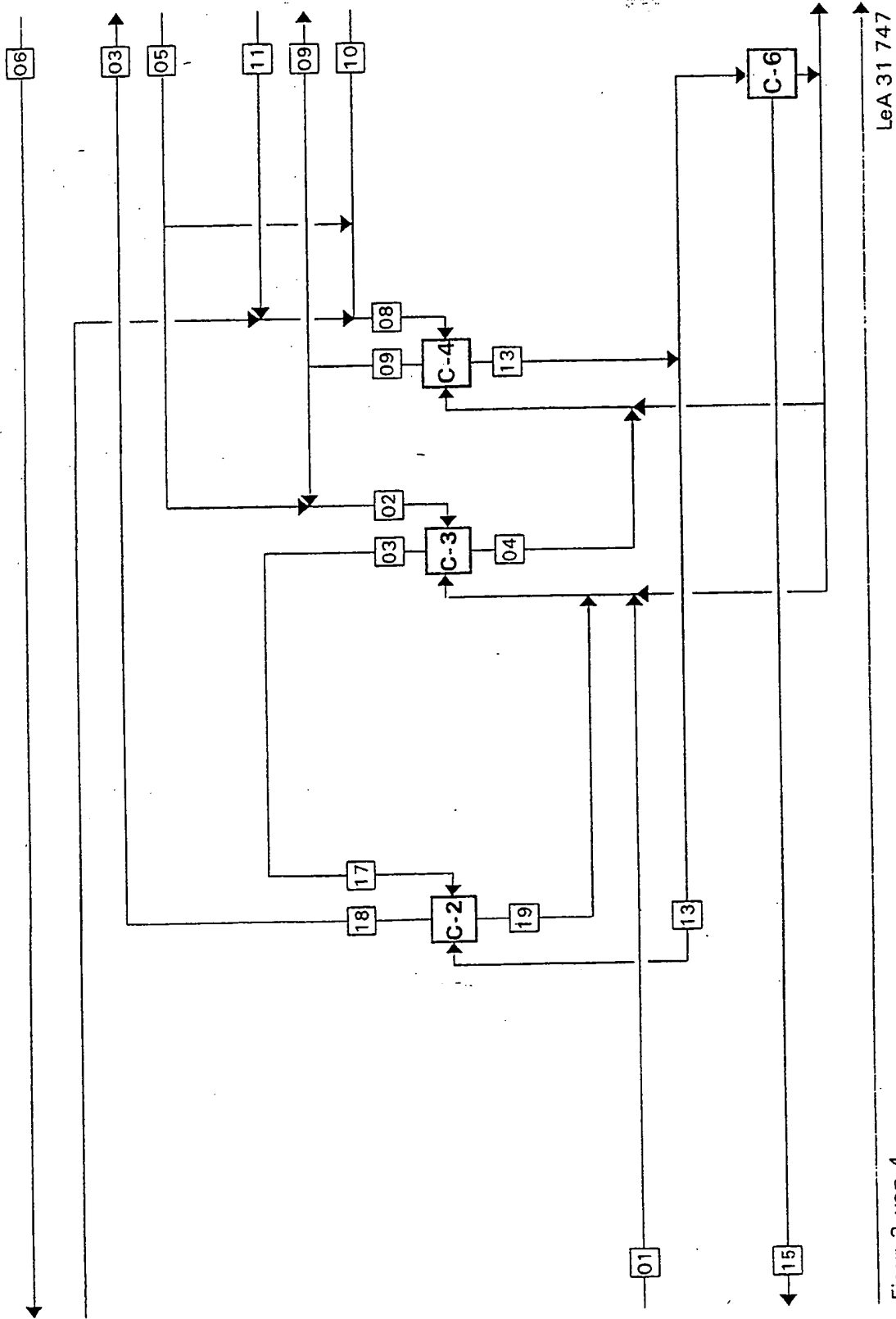
Figur 1 von 4

LeA 31 747

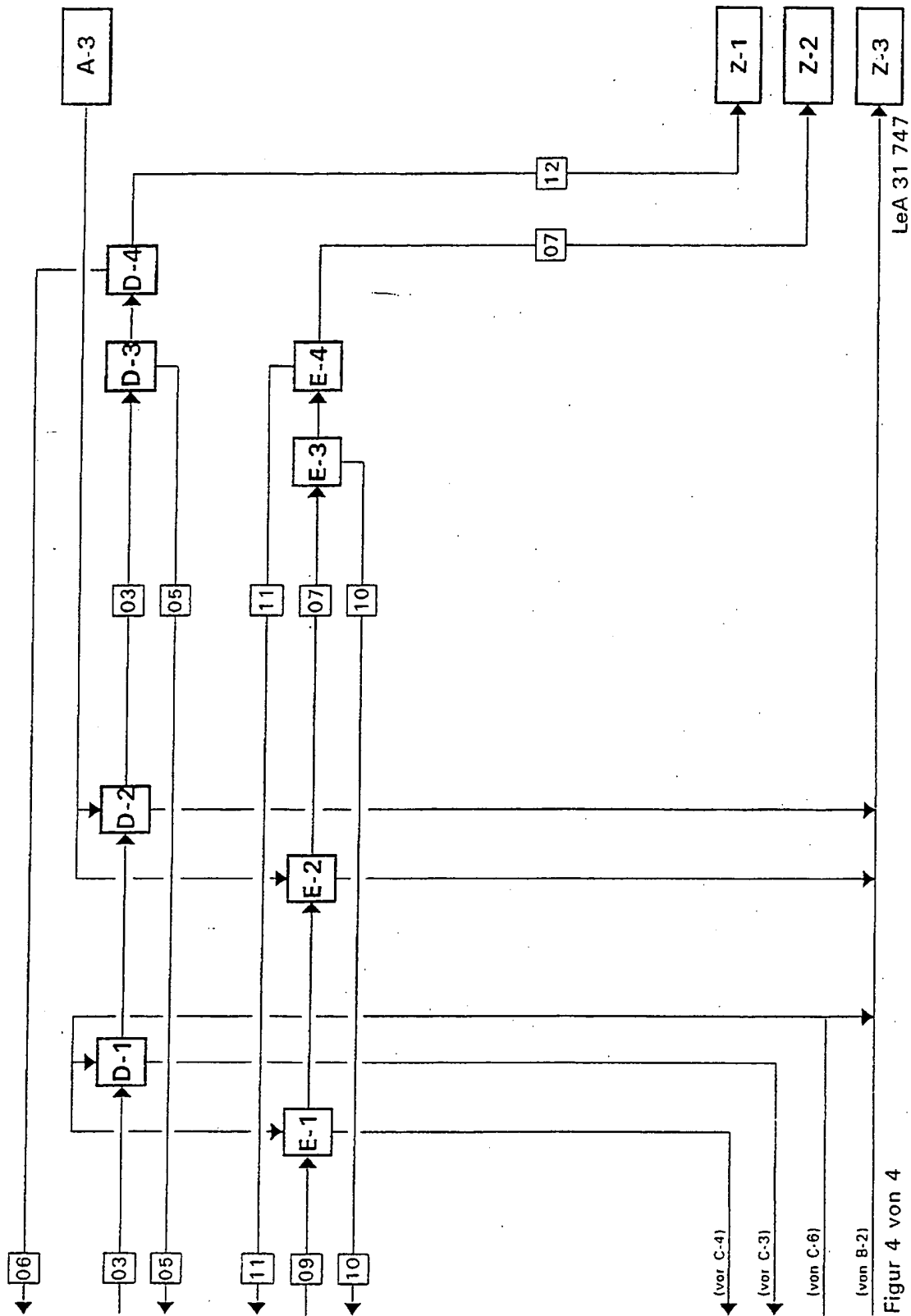


LeA 31 747

Figur 2 von 4



Figur 3 von 4



Figur 4 von 4